



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Cálculo de la estructura electrónica y de la energía  
total de los sistemas cristalinos de: germanio (Ge),  
galio-fósforo (GaP) y silicio-carbón (SiC)**

**TESIS**

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con  
mención en Física del Estado Sólido

**AUTOR**

César CABRERA ARISTA

**ASESOR**

Máximo Hilario POMA TORRES

Lima, Perú

2019



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Cabrera, C. (2019). *Cálculo de la estructura electrónica y de la energía total de los sistemas cristalinos de: germanio (Ge), galio-fósforo (GaP) y silicio-carbón (SiC)*. Tesis para optar grado de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido. Unidad de Posgrado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

Código Orcid del autor: 0000-0003-2612-6560

Código Orcid del asesor: 0000-0001-6241-0759

DNI del autor: 09650209

Grupo de investigación:

Institución que financia la investigación: Autofinanciada

Ubicación geográfica donde se desarrollo la investigación. Debe incluir localidades  
coordenadas geográficas:

Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ciudad  
Universitaria, Cercado de Lima. 12° 03' 30"S 77°05'00"

Año o rango de años que la investigación abarco: de Marzo de 2013 a Enero de 2019.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS  
(Universidad del Perú, Decana de América)  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO  
"Año de la lucha contra la Corrupción y la Impunidad"

## ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

A los treinta y un días del mes de mayo de 2019, siendo las seis de la tarde, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Justiniano Quispe Marcatoma como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Justiniano Quispe Marcatoma	(Presidente)
Dr. Carlos Landauro Sáenz	(Miembro integrante)
Dr. Hans Nowak	(Miembro integrante)
Dr. Jaime Francisco Vento Flores	(Miembro integrante)
Mg. Máximo Poma Torres	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller **César Cabrera Arista** con matrícula N° 10137021.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

**"Cálculo de la Estructura Electrónica y de la Energía Total de los Sistemas Cristalinos de: Germanio (Ge), Galio- Fosforo (GaP) y Silicio-Carbón (SiC)",**

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

*..Bueno... (16) Deciseis..*

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido al bachiller **César Cabrera Arista**.

Siendo las *19:43*, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los treinta y un días del mes de mayo de 2019.

Dedicada a mis hijos Dana, Sofía, Pedro  
y a mi esposa Lina Haydee, la razón de  
mi esfuerzo constante.

Agradezco profundamente al Dr. H. J. Nowak por su tiempo e invalorables sugerencias en el tema de investigación. Igualmente un especial agradecimiento a mi asesor Prof. Mag. Máximo H. Poma Torres por su valioso tiempo y por la oportunidad brindada para desarrollar la presente tesis.

# ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes y motivación.	3
1.2 Importancia y desarrollo del trabajo.	4
1.2.1 Objetivo general.	5
1.2.2 Objetivos específicos.	5
CAPÍTULO 2	6
2. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	6
2.1 Introducción básica.	6
2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.	7
2.3 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.	9
2.4 El método de Kohn-Sham.	10
2.5 La aproximación de la densidad local (LDA).	13
2.6 La energía total del sistema.	15
CAPÍTULO 3	18
3. FORMULACIÓN DEL POTENCIAL	18
3.1 El potencial efectivo	18
3.2 El potencial de correlación y de intercambio	20
3.3 La densidad de carga atómica	22
3.4 La carga electrónica en el sólido cristalino	27
3.5 La densidad de carga de las colas	30
3.6 El potencial efectivo para el sólido	32
3.7 Las ondas parciales en la ecuación de Kohn-Sham.	33



	Página
CAPÍTULO 4	35
4. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE KOHN-SHAM	35
4.1 Formalismo de las Funciones de Base	35
4.2 Solución con Potencial de Sistemas Cristalinos	37
4.3 El método LMTO	39
4.4 Los orbitales lineales Muffin-Tin	44
4.5 Los parámetros potenciales	46
4.6 La densidad de estados ocupados (DOS)	48
CAPÍTULO 5	52
5. LOS SISTEMAS CRISTALINOS	52
5.1 Sistema de Germanio (Ge)	52
5.2 Sistema de Galio-Fósforo (GaP)	54
5.3 Sistema de Silicio-Carbón (SiC)	55
5.4 Radio de las esferas atómicas	56
CAPITULO 6	61
6. RESULTADOS	61
6.1 El Potencial Efectivo	61
6.1.1 El potencial de Germanio Ge	61
6.1.2 El potencial de Galio-Fósforo GaP.	63
6.1.3 El potencial del Silicio-Carbón SiC	65
6.1.4 Potencial del Cristal Binario	67
6.2 Los Parámetros Potenciales LMTO	72

	Página
6.2.1 Parámetros potenciales del Sólido Ideal	72
6.2.2 Parámetros Potenciales del Cristal Binario	77
6.3 Estructura de las Bandas de Energía	82
6.3.1 Las bandas de Energía de Germanio.	82
6.3.2 Las Bandas de Energía del Galio-Fósforo GaP	85
6.3.3 Las Bandas de Energía del Silicio-Carbón	87
6.3.4 Las Bandas de Energía del GaP y SiC, Modelo Cristal Binario.	89
6.4 La Densidad de Estados DOS	95
6.4.1 Densidad de Estados del Germanio (Ge)	95
6.4.2 Densidad de Estados del Galio-Fósforo (GaP)	99
6.4.3 Densidad de Estados del Silicio-Carbón (SiC)	102
6.4.4 Densidad de Estados del GaP y SiC, Modelo Cristal binario	105
6.5 La Energía Total del Sólido	112
6.5.1 Energía Total de Germanio	112
6.5.2 Energía Total del Galio-Fósforo	114
6.5.3 Energía Total del Silicio-Carbón	115
6.5.4 Energía Total del GaP y SiC, Modelo Cristal Binario	116
CONCLUSIONES	119
APENDICE A	122
APENDICE B	124
Diagrama de flujo de cálculo	126
ÍNDICE DE GRÁFICAS	127

	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS	132
ÍNDICE DE TABLAS	133
ÍNDICE DE NOTACIÓN	134
REFERENCIAS	135

## RESUMEN

EL presente trabajo es un estudio teórico de la estructura electrónica y de la energía total del estado fundamental de Germanio (Ge) y de los compuestos binarios de Galio-Fósforo (GaP) y de Silicio-Carbón (SiC). Las bandas de energía y la densidad de estados se calcularon con el método LMTO [23] que resuelve la ecuación de Schrödinger de un electrón en el sólido usando un potencial efectivo formulado con la DFT [15] y aproximación LDA [17]. Potencial que contiene toda la información de la red cristalina y que además depende del parámetro que permite transferir a las zonas vacías de la red cristalina una pequeña parte de la carga electrónica que reside fuera de las esferas atómicas.

La mejor estructura electrónica de los compuestos de GaP y SiC con su correspondiente energía total mínima fue calculada con la idea alternativa de una red cristalina llena de esferas atómicas de tamaño diferente preservando la densidad del material y la simetría de la red. Los resultados para la estructura de las bandas de energía y la DOS obtenidas con  $\gamma = 0.0$  presentan una brecha de energía prohibida indirecta (gap) entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción que es de 0.174 Ry ó 2.372 eV para el GaP; y de 0.176 Ry ó 2.394 eV para el SiC. La energía asociada a estos resultados es mínima, de -18.67 Ry para GaP y de -20.43 Ry para SiC.

## ABSTRACT

The present work is a theoretical study of the electronic structure and of the total energy of the fundamental state of Germanium (Ge) and of the binary compounds of Gallium-Phosphorus (GaP) and Silicon-Carbon (SiC). The energy bands and the density of states were calculated using the LMTO method [23], which solves the Schrödinger equation of an electron in the solid using an effective potential formulated with the DFT [15] and the LDA approximation [17]. Potential that contains all the information of the crystalline network and that also depends on a parameter that allows transferring to the empty areas of the crystalline cell a small part of the electronic charge that resides outside the atomic spheres.

The best electronic structure of the GaP and SiC compounds with their corresponding minimum total energy was calculated with the alternative idea of a crystalline network full of atomic spheres and empty spheres of different sizes preserving the density of the material and the symmetry of the network. The results for the structure of the bands of energy, and the DOS obtained with  $\gamma = 0.0$  have an indirect forbidden energy gap (gap) between the top of the valence band and the bottom of the conduction band which is 0.174 Ry or 2.372 eV for the GaP; and 0.176 Ry or 2.394 eV for the SiC. The energy associated with these results is minimal, of - 18.67 Ry for GaP and - 20.43 Ry for SiC.

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores del grupo IVA de la tabla periódica como el carbón (C), el silicio (Si), el germanio (Ge) y sus compuestos como el silicio-Carbón (SiC) y los compuestos de los materiales de los grupos III y V de la tabla periódica, como el Galio-Fósforo (GaP), son importantes en la industria electrónica y sus múltiples usos en tecnologías recientes dependen de sus propiedades electrónicas. Esto ha motivado diversos tipos de investigaciones teóricas y experimentales de la estructura electrónica de estos compuestos como: la de W. M. Klahold [1] en 2018, que mide el espectro de absorción, modulado en longitud de onda, próxima al *gap* fundamental en la estructura de bandas del 4H-SiC; o la de Y. M. Basalaev [2] en 2017, que calcula las constantes de red del equilibrio y la estructura electrónica de los cristales de GeC, SiC y SnC, estudiando las características específicas de la banda de valencia y del enlace químico en estos cristales y de sus súper-redes; o la de M. Luo [3] en 2017, que estudia las propiedades electrónicas, magnéticas y el orden antiferromagnético de la mono-capa de SiC con cálculos de primeros principios; o la investigación de S. Assali [4] en 2013, que estudia la brecha directa de la banda prohibida del GaP de tipo *wurtzite* observando la fotoluminiscencia de vida útil corta, en una longitud de onda de 594 nm, típica de una banda prohibida directa; o el estudio de S. Singh [5] en 2013, que calcula las propiedades ópticas lineales y no lineales de nano-cables de GaP con estudios de primeros principios;

Estos compuestos binarios de Galio-Fósforo (GaP) y de Silicio-Carbón (SiC) ambos con estructura cristalina tipo blenda de cinc, *zinc-blende*, de buenas propiedades electrónicas y con alto potencial de uso en tecnología electrónica, ha motivando muchas otras investigaciones de su estructura electrónica como la investigación de M. A. Abdulsattar [6] en 2012, que estudia la estructura electrónica de nano-cristales tipo blenda de cinc de GaP usando la teoría del funcional de la densidad DFT *ab-initio*, reportando que la banda de valencia y la brecha de la banda prohibida dependen de la forma del nano-cristal.

En 2013 Y. Wang [7] calcula la estructura electrónica precisas de los semiconductores de GaAs, GaP, GaN, AlN, InN todos con estructura cristalina tipo blenda de cinc a partir de primeros principios, para analizar el transporte cuántico en dispositivos semiconductores; L. B. Drissi [8] en 2017, estudia las propiedades electrónicas y magnéticas de SiC dopadas con B N Al y P, con cálculos que usan la teoría del funcional de la densidad, reportando un orden magnético; la investigación de P. Cappellaro [9] en 2015, estudia una técnica óptica que polariza el giro de los núcleos del SiC, ofreciendo una nueva alternativa a la memoria cuántica basada en el giro nuclear, entre otras investigaciones. En general el conocimiento de las propiedades electrónicas de un material, tales como la estructura de las bandas de energía (EBS), la densidad de estados (DOS), la brecha de la banda de energía prohibida, conocida como *gap*, nos permiten considerarlo como material alternativo para nuevas aplicaciones tecnológicas.

Los cálculos de la estructura electrónica de un material en general son efectuados con diferentes técnicas y métodos, por ejemplo C. S. Wang [10] usó el método de la Combinación Lineal de los Orbitales Gaussianos (LCGO) para determinar la estructura electrónica de Si, Ge, GaP, ZnSe con cálculos de primeros principios; o el estudio de M. Silver [11] con el método del pseudo-potencial para el cálculo de la estructura electrónica de semiconductores; o bien el cálculo de la estructura electrónica de sólidos cristalinos con el método de los Orbitales Lineales Muffin Tin (LMTO) de O. K. Andersen [12] entre muchos otros; el que usaremos en los cálculos de la presente investigación es el método LMTO.

## **1.1 Antecedentes y Motivación**

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), el estudio teórico de las propiedades electrónicas de los materiales sólidos se inicia a finales de la década de los 80s y principios de la década de los 90s, con los trabajos de investigación sobre la estructura electrónica de los materiales sólidos con estructura cristalina de cuerpo centrado (BCC) y de cara centrada (FCC) usando el método LMTO, dirigidos por el profesor e investigador alemán Dr. H. J. Nowak [13] y desarrollados como parte de los estudios de Maestría en Física del Estado Sólido impartidos en la Unidad de Post Grado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Por otro lado de lo expuesto en la introducción queda claro que a nivel internacional existe interés por conocer las propiedades electrónicas de los compuestos binarios



semiconductores como los de GaP y SiC, lo que motivó el interés por efectuar el estudio de las propiedades electrónicas de sólidos cristalinos con estructura cristalina blenda de cinc (zinc-blende) usando el método LMTO [12] y las técnicas de cálculo de la estructura electrónica desarrolladas por el profesor investigador Dr. Nowak durante su estadía en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

## **1.2 Importancia y Desarrollo del Trabajo**

La presente investigación es importante porque contribuye al conocimiento de las propiedades electrónicas de materiales como germanio Ge y las de compuestos binarios semiconductores con estructura cristalina tipo blenda de cinc (zincblende), como la del Galio-Fósforo (GaP) y la del Silicio-Carbón (SiC). Como aporte científico usa la alternativa de llenar la red cristalina con esferas atómicas de tamaño diferente sin romper la simetría de la red y preservando la densidad del material se calcula la estructura electrónica, además los resultados se pueden utilizar para determinar otras importantes propiedades físicas de estos materiales, como la conductividad térmica o como el calor específico, etc.

El cálculo de las propiedades electrónicas de los materiales es de gran importancia para el estudio de sus propiedades ópticas, de sus propiedades físicas o para la comprensión de su comportamiento sujeto a condiciones externas que podrían ser de campos electromagnéticos, de cambios de presión o de cambios de temperatura, etc.

### **1.2.1 Objetivo General**

Conocer las propiedades electrónicas del estado fundamental del germanio (Ge) y de los compuestos binarios semiconductores de Galio-Fósforo (GaP) y Silicio-Carbón (SiC) con la idea alternativa de una red cristalina llena de esferas atómicas y vacías de diferente tamaño pero preservando la simetría de la red y, con un potencial que depende de la pequeña carga homogénea que se transfiere a las esferas vacías de la red cristalina. Usando la teoría del funcional de la densidad DFT [14] y el método LMTO [12] para los cálculos.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- a) Calcular el potencial de interacción del electrón en el sólido de los sistemas cristalinos de: Germanio (Ge), Galio-Fósforo (GaP) y Silicio-Carbón (SiC).
- b) Determinar: la estructura de las bandas de energía (EBS), la densidad de estados (DOS), la región de energía prohibida (gap) para los sistemas de Germanio (Ge), Galio-Fósforo (GaP) y Silicio-Carbón (SiC).
- c) Determinar la energía total y la energía de fermi de los tres sistemas: Germanio (Ge), Galio-Fósforo (GaP) y Silicio-Carbón (SiC).

## CAPÍTULO 2

### 2. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

#### 2.1 Introducción Básica

La base de la teoría de la estructura electrónica de la materia, según W. Kohn [15], es la ecuación de Schrödinger no relativista para una función de onda  $\Psi$  de muchos electrones, de la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} - E \right\} \Psi = 0 \quad (2.1)$$

Donde, los  $\vec{r}_j$  son las posiciones de los electrones,  $\vec{R}_l$  y  $Z_l$  las posiciones y el número atómico de los núcleos;  $\hbar, m$ , y  $e^2 = (e^+)^2/(4\pi\epsilon_0)$  son las constantes fundamentales convencionales y  $E$  es la energía. Según I. N. Levine [16], en general la función de onda electrónica de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  coordenadas de spin. Ya que el operador Hamiltoniano contiene términos espaciales de uno y de pares de electrones, la energía del sistema se puede escribir en términos de cantidades que implican solamente seis coordenadas. En este sentido la función de onda del sistema de  $N$  electrones contiene más variables de la necesaria, esto ha llevado a la búsqueda de funciones de onda con el menor número de variables posible y que se pueda utilizar para calcular la energía del estado fundamental y de otras propiedades del sistema.

## 2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.

En su artículo de 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn [17] probaron que para sistemas electrónicos con un estado fundamental no degenerado, la función de onda, la energía del estado fundamental y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de carga electrónica del estado fundamental  $\rho_o = \rho_o(x, y, z)$ , una función de solamente tres variables y en la que el subíndice cero indica el estado fundamental. En este sentido se dice que la energía electrónica del estado fundamental  $E_o$  es un funcional de  $\rho_o$  y se escribe como  $E_o = E_o[\rho_o]$ , donde los corchetes denotan la relación funcional.

La **teoría del funcional de la densidad** [14] (DFT, por sus siglas en inglés) intenta calcular la energía  $E_o$  y otras propiedades electrónicas del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental. Así, la función de onda electrónica del estado fundamental  $\psi_0(\vec{r})$  de un sistema de N electrones, es función propia de un Hamiltoniano puramente electrónico. Este Hamiltoniano que escrito en unidades de energía atómica ( $\hbar^2 = m = e^2 = 1$ ) tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

El término  $v(\vec{r}_i)$ , es la energía potencial de interacción electrón-núcleo, que depende de las coordenadas  $x_i, y_i, z_i$  del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Este tiene la forma siguiente:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Así,  $v(\vec{r}_i)$  en la ecuación de Schrödinger es una función solo de  $x_i, y_i, z_i$  y en la teoría del funcional de la densidad (DFT), este término  $v(\vec{r}_i)$  se denomina potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

El Hamiltoniano puramente electrónico descrito por la ecuación (2.1), es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. Tomando el valor promedio de la ecuación (2.2) con respecto a la función de onda  $\psi_o$  para el estado fundamental, se obtiene la energía electrónica  $E_o$  del estado fundamental, que es un funcional de  $\rho_o = \rho_o(\vec{r})$ , y que escribimos como:

$$E_o = E_v[\rho_o] = \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{Ne}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o] \quad (2.4)$$

En la que el segundo término al lado derecho de la ecuación (2.4), es conocido y se escribe de la siguiente forma:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho] = \left\langle \psi_o \left| \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \right| \psi_o \right\rangle = \int \rho_o(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r \quad (2.5)$$

En esta ecuación (2.5), se enfatiza la dependencia de la cantidad  $E_o$  del potencial externo  $v(\vec{r})$ , que es la función de energía potencial de atracción nuclear del electrón localizado en el punto  $\vec{r}$  y que es diferente para los distintos sistemas moleculares.

Ahora escribiendo un nuevo funcional  $F[\rho_o]$  independiente del potencial externo, definido por  $F[\rho_o] = \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o]$ , podemos reescribir (2.4) como

$$E_o = E_v[\rho_o] = F[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r})v(\vec{r})d^3r \quad (2.6)$$

Esta ecuación (2.6) no proporciona una vía práctica para calcular la energía del estado fundamental a partir de  $\rho_o$  debido a que el funcional  $F[\rho_o]$  es desconocido.

### 2.3 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Para transformar la ecuación (2.6), de relación formal en herramienta práctica, precisamos de un segundo teorema demostrado por Hohenberg y Kohn [17]. De acuerdo con el principio Variacional:  $\langle \hat{H} \rangle \geq E_o$  (el valor promedio del Hamiltoniano es mayor o igual que la energía del estado fundamental) lo que implica que para toda función densidad electrónica de prueba  $\rho_p(\vec{r})$  que satisface la siguiente condición

$$\int \rho_p(\vec{r})d^3r = \int \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha p}(\vec{r})|^2 d^3r = N \quad (2.7)$$

Con una densidad de prueba  $\rho_p(\vec{r}) \geq 0$  para todo  $\vec{r}$ , se cumple la desigualdad

$$E_v[\rho_p] = \left\langle \psi_p \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \right| \psi_p \right\rangle \geq E_o \quad (2.8)$$

Dado que la representación funcional de las ecuaciones (2.5) y (2.6) también son validas para toda función de onda de prueba, entonces podemos escribir (2.8) de la forma

$$E_v[\rho] = F[\rho_p] + \int \rho_p(\vec{r})v(\vec{r})d^3r \geq E_o \quad (2.9)$$

De esta manera, solo la verdadera densidad electrónica del estado fundamental hace de (2.9) una igualdad, esto se conoce como el teorema generalizado de Hohenberg-Kohn. Entonces la correcta y verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía  $E_v[\rho_p]$ , del mismo modo que la correcta y verdadera función de onda normalizada del estado fundamental, minimiza la integral Variacional. Aunque Hohenberg y Kohn probaron sus teoremas solamente para estados fundamentales no degenerados, posteriormente Levy [18] demostró la validez de los teoremas para los estados fundamentales degenerados (véase a Parr y Yang, sección 3.4) [19].

## 2.4 El método de Kohn-Sham

En su artículo publicado en 1965 W. Kohn y L. J. Sham [20] idearon un método práctico para obtener  $\rho_o$  y para obtener  $E_o$ . Método que en principio, es capaz de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones en el método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido y que debe aproximarse, la formulación Kohn-Sham de la DFT da lugar a resultados aproximados.

Este método consiste en escribir el funcional  $F[\rho]$  de la ecuación (2.9) en tres diferentes partes, tal como se muestra en la siguiente ecuación

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.10)$$

El primer término de esta ecuación,  $T[\rho]$ , es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción que será definida más adelante; el segundo término,  $U[\rho]$ , es la energía potencial clásica de interacción de Coulomb de los electrones, de la forma

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.11)$$

El último término, la cantidad  $E_{xc}[\rho]$ , es la energía potencial de correlación y de intercambio para este sistema de electrones. Ya que la densidad de carga electrónica depende de los orbitales orto-normales  $\psi_\alpha(\vec{r})$  con número cuántico  $\alpha$ , ésta densidad se escribe como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

Además el término de la energía cinética  $T[\rho]$  en (2.10), para este sistema de electrones sin interacción, también se puede escribir como

$$T[\rho] = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha} \right\rangle \quad (2.13)$$

Por otro lado, de acuerdo a Janak [21] la minimización de todo el término de la



izquierda en la ecuación (2.9), nos permitiría cumplir la igualdad en la ecuación (2.9), lo que se puede lograr, siempre que la siguiente cantidad:

$$\begin{aligned}\tilde{E} = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \right| -\frac{1}{2} \nabla^2 \left| \psi_{\alpha} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r + \\ + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r\end{aligned}\quad (2.14)$$

Se minimice con respecto a los orbitales  $\psi_{\alpha}(\vec{r})$  sujetos a la restricción de que se cumpla la condición de normalización de los orbitales  $\psi_{\alpha}(\vec{r})$ , como resultado, esto nos lleva a resolver la ecuación de Euler–Lagrange, del valor extremo:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_{\alpha}(\vec{r})} \left( \tilde{E} - \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \int |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 d^3r \right) = 0 \quad (2.15)$$

Siendo el término  $\epsilon_{\alpha}$  un multiplicador de Lagrange. La aplicación directa y rigurosa de las técnicas matemáticas para hallar el valor extremo de la ecuación (2.15) nos conduce directamente a la ecuación diferencial:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_{\alpha}(\vec{r}) = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Que es conocida como la ecuación auto-consistente de Kohn-Sham para un electrón que interactúa con un potencial efectivo  $V_{ef}(\vec{r})$ , ver capítulo 7.2 de Parr y Yang [19].

Este potencial efectivo en la ecuación (2.16) es de la forma siguiente:

$$V_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

En esta ecuación (2.17): el primer término a la derecha de la igualdad  $v(\vec{r})$  es el

potencial externo que describe la interacción del electrón con los núcleos. El segundo término a la derecha de la igualdad en (2.17) es el potencial de interacción clásico de Coulomb y el tercer término de la derecha viene a ser el potencial de correlación y de intercambio del electrón, que tiene la forma:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.18)$$

Los cálculos con la teoría del funcional de la densidad podrían dar resultados exactos siempre que el funcional de la energía de correlación y de intercambio fuese conocido y usado en los cálculos. Pero esto no es así, en la práctica la mayoría de los cálculos con la teoría del funcional de la densidad se hacen usando la aproximación de la densidad local LDA, para mayor detalle ver capítulo 7.4 de Parr y Yang [19].

## 2.5 La aproximación de la densidad local (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad electrónica  $\rho$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces  $E_{xc}[\rho]$ , la energía de correlación y de intercambio, se describe con precisión por la ecuación

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (2.19)$$

Donde la integral se extiende a todo el espacio,  $d^3r$  representa a  $dx dy dz$ , y el término  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  representa la contribución de la energía de intercambio mas la de correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo (Jellium) con densidad

electrónica  $\rho$ . El Jellium [35] es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo,  $\rho$ . Los electrones en el Jellium constituyen un gas de electrones uniforme y homogéneo. Efectuando la derivada funcional descrita en la ecuación (2.18) y además considerando la validez de la ecuación (2.19), después de algunas operaciones algebraicas se obtiene la siguiente relación:

$$v_{xc}^{LDA} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.20)$$

El uso de la ecuación (2.19) como aproximación a la energía de correlación y de intercambio  $E_{xc}$  en la ecuación (2.14), y el uso de la ecuación (2.20) como aproximación al potencial de correlación y de intercambio  $v_{xc}$  en la ecuaciones (2.18), propuestas por Kohn y Sham, es un procedimiento que se conoce como la aproximación de la densidad local (LDA) [14]. Se puede demostrar que el funcional de la energía de intercambio y de correlación  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  se puede escribir como la suma de dos términos: la contribución de intercambio más la contribución de correlación  $\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]$ , capítulo 7.4 de Parr y Yang [19]. La parte de intercambio conocida como funcional de energía de intercambio de Dirac, está dada por

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (2.21)$$

De modo que, si tomamos en cuenta (2.18), (2.19), (2.20), (2.21) y después de realizar varias operaciones matemáticas, se obtiene la ecuación

$$v_x(\rho) = -\left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad (2.22)$$

Término conocido como el potencial local de intercambio. De modo que la energía potencial de intercambio local, se puede escribir:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int (\rho(\vec{r}))^{4/3} d^3r \quad (2.23)$$

La otra parte que describe la correlación  $\varepsilon_c(\rho)$ , es sustancialmente de menor magnitud que la parte de intercambio, término bien aproximado por J. M. MacLaren [22] en 1991, por lo que no se entrará en detalles.

## 2.6 La energía total del sistema

Con las funciones de onda  $\psi_\alpha(\vec{r})$ , que son soluciones de la ecuación auto-consistente (2.16) de Kohn-Sham se determina la ecuación (2.12), que representa la correcta y verdadera densidad electrónica del estado fundamental y, con esta se puede conocer la energía total del estado fundamental para el sistema de N electrones, ecuación (2.14), ver capítulo 7.4 de Parr y Yang [19], es descrita por:

$$E = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r + \\ + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r \quad (2.24)$$

La dificultad para calcular la energía total del estado fundamental, radica en que no es conocida la dependencia funcional de la energía cinética respecto de la densidad de carga electrónica dada por la ecuación (2.12). Para salvar esta situación se procede con el siguiente artificio: multiplicamos la ecuación de Kohn-Sham (2.16) con los orbitales  $\psi_a(\vec{r})$  por la izquierda y luego se efectúa la sumatoria sobre todos los orbitales ocupados, de modo que se obtiene la siguiente ecuación:

$$\sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) | \psi_a \rangle = \sum_a^{oc} \epsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \quad (2.25)$$

Dado que la condición de orto-normalidad es válida para las funciones de onda, lo que implica que podemos escribir  $\langle \psi_a | \psi_a \rangle = 1$ , y evaluando en (2.25) la energía cinética se puede escribir como

$$\sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_a \rangle = \sum_a^{oc} \epsilon_a - \sum_a^{oc} \langle \psi_a | V_{ef}(\vec{r}) | \psi_a \rangle \quad (2.26)$$

Por otro lado de la validez de la ecuación (2.17), podemos evaluar el potencial  $V_{ef}(\vec{r})$  en la ecuación (2.26) y, después de efectuar algunas operaciones matemáticas rigurosas, se obtiene la ecuación que da la contribución de la energía cinética de los electrones a la energía total del sistema, de la forma:

$$\begin{aligned} \sum_a^{oc} \langle \psi_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_a \rangle &= \sum_a^{oc} \epsilon_a - \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r \\ &\quad - \int \rho(\vec{r}) (v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})) d^3r \end{aligned} \quad (2.27)$$

Esta última ecuación (2.27) para el término de la energía cinética de los electrones,

ya se puede reemplazar en la anterior ecuación (2.24) que describe la energía total del sistema. Después de efectuar el reemplazo en la ecuación (2.24) y de efectuar algunas operaciones algebraicas rigurosas en ésta, se obtiene una expresión completa para la energía total que es conocida como la ecuación de W. Kohn [15] para calcular la energía total del estado fundamental de un sistema de N electrones y, que se escribe de la forma siguiente:

$$E = \sum_a^{oc} \epsilon_a - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d^3r \quad (2.28)$$

Expresión que resulta más fácil de calcular, puesto que los auto-valores  $\epsilon_a$  se determinan completamente una vez que se haya resuelto la ecuación (2.16), ecuación de Kohn-Sham para un sistema cristalino y  $\rho(\vec{r})$  la densidad de carga electrónica del solido cristalino ya es conocida.

## CAPÍTULO 3

### 3. FORMULACIÓN DEL POTENCIAL

#### 3.1 El potencial efectivo

Las propiedades electrónicas de los sistemas a describir corresponden a átomos con número atómico no demasiado grande,  $Z = 32$  para germanio, por lo que los efectos de interacción spin-spin y de spin-orbita se despreciarán en la presente investigación. Por lo tanto, la estructura electrónica representadas por las bandas de energía y la densidad de estados DOS, se determinarán resolviendo la ecuación (2.16) de Kohn-Sham para un electrón que interactúa con el potencial efectivo medio  $V_{ef}(\vec{r})$  de los átomos de la red, este potencial ya contiene toda la información y las propiedades acerca del sólido.

Los auto-valores de energía  $\varepsilon_\alpha$  escrita en unidades atómicas en la ecuación (2.16) de Kohn-Sham, se expresará convenientemente en la unidad atómica de energía Rydberg, de modo que la ecuación (2.16) se reescribe como:

$$\left[ -\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}) \quad (3.1)$$

En esta ecuación (3.1) el potencial y la energía son expresadas en Rydberg (Ry). Por otro lado, en un cálculo de las propiedades electrónicas es muy común usar la Atomic Sphere Approximation (ASA) [23] para llenar los espacios del sólido por medio de esferas atómicas que ocuparán todo el volumen de este sólido.

Además, de la exacta simetría de traslación, el potencial en un cristal posee localmente una simetría esférica aproximada [15]. Entonces este potencial medio  $V_{ef}(\vec{r})$  en la aproximación del campo central y dentro de la esfera atómica es:

$$\langle V_{ef}(\vec{r}) \rangle = V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + 2 \int_0^{S_R} \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + 2v_{xc}(r) \quad (3.2)$$

Donde  $S_R$  es el radio de la esfera atómica en la posición  $\vec{R}$ . A causa de la simetría esférica el término con la integral de la ecuación (3.2), se puede escribir como:

$$\int_0^{S_R} \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{S_R} (r')^2 \rho(r') dr' \int_0^\pi \frac{\sin(\theta) d\theta}{\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2rr' \cos(\theta)}} \quad (3.3)$$

Con el cambio de variable  $u = -\cos\theta$ , la tercera integral de la derecha en (3.3), se escribe en términos de la nueva variable  $u$  y se puede resolver directamente, el resultado se escribe como

$$\frac{1}{2rr'} \int_{-1}^1 \frac{2rr' du}{\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2rr'u}} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} - \frac{|r - r'|}{rr'} = \begin{cases} \frac{2}{r}; & r' \leq r \\ \frac{2}{r'}; & r' \geq r \end{cases} \quad (3.4)$$

Lo que nos permite escribir (3.3) como la suma de los términos

$$\int_0^{S_R} \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \frac{1}{r} \int_0^r 4\pi (r')^2 \rho(r') dr' + \int_r^{S_R} \frac{4\pi (r')^2 \rho(r')}{r'} dr' \quad (3.5)$$



Con este resultado el potencial efectivo dado en (3.2), se puede escribir como la suma de los siguientes términos

$$V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi(r')^2 \rho(r') dr' + 2 \int_r^{S_R} \frac{4\pi(r')^2 \rho(r')}{r'} dr' + 2v_{xc}(r) \quad (3.6)$$

### 3.2 El potencial de correlación y de intercambio

Una excelente estimación para el potencial de correlación y de intercambio  $v_{xc}(\vec{r})$  que está contenida en la ecuación (3.6), es la aproximación que considera una energía de correlación y de intercambio por partícula para un gas homogéneo de electrones con spin polarizado inicialmente formulado por U. Von Barth y L. Hedin [24], corroborado por Ceperly y Alder [25] con simulaciones Monte Carlo cuánticas. Esta aproximación es bien descrita por MacLaren [22] es la que se uso aquí para el cálculo del potencial efectivo, considerando la misma notación de Barth y Hedin, en la que el parámetro  $r_s$  escrito en unidades atómicas y que depende de la densidad electrónica, se define según la relación:

$$\frac{4\pi}{3}(r_s)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (3.7)$$

En esta aproximación Barth y Hedin [24], demuestran que el potencial de correlación y de intercambio se puede escribir como la suma de dos nuevos términos:

$$v_{xc}(r_s, x) = A(r_s)(2x)^{1/3} + B(r_s) \quad (3.8)$$

Siendo  $x = 0.5$  para el estado paramagnético, que es nuestro caso. Los términos  $A(r_s)$  y  $B(r_s)$  de la ecuación (3.8), que escritas en unidades Rydberg, están dados por:

$$A(r_s) = -\frac{1.221775 \text{ Ry.}}{r_s} + v_c(r_s) \quad (3.9)$$

$$B(r_s) = -0.0504 \ln\left(1 + \frac{30}{r_s}\right) \text{ Ry.} - v_c(r_s) \quad (3.10)$$

Y el último termino de la derecha en la ecuaciones (3.9) y (3.10), está definida como

$$v_c(r_s) = 5.129763(-0.0254 F(Z_F) + 0.0504 F(Z_p)) \quad (3.11)$$

Con  $Z_p = \frac{r_s}{30}$  y en la que el sub-índice  $p$  indica el estado paramagnético, con  $Z_f = \frac{r_s}{75}$  y en la que el subíndice  $f$  indica el estado ferro magnético y con una función  $F(z)$ , dada por la expresión

$$F(z) = (1 + z^3) \ln\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (3.12)$$

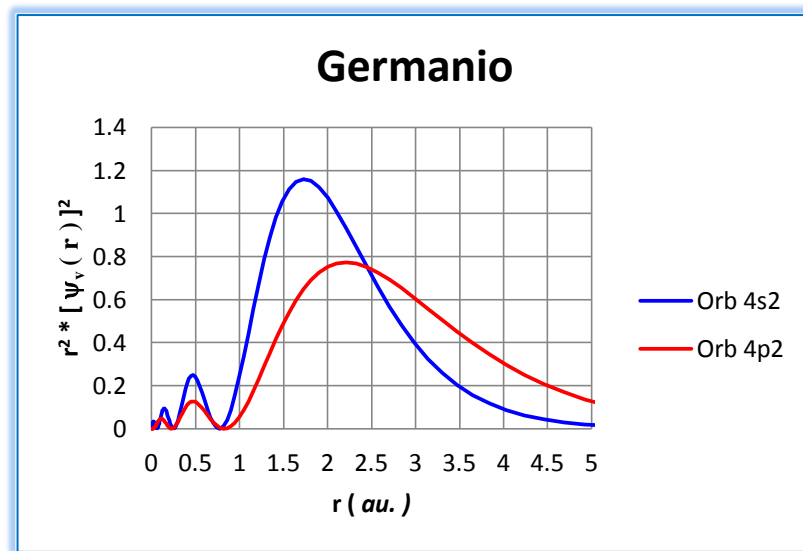
Entonces con este último término (3.12) el potencial de intercambio y de correlación es conocido, por tanto el potencial efectivo dado por la ecuación (3.6) finalmente queda determinado, pues su dependencia funcional con respecto a la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  es conocida.

### 3.3 La densidad de carga atómica

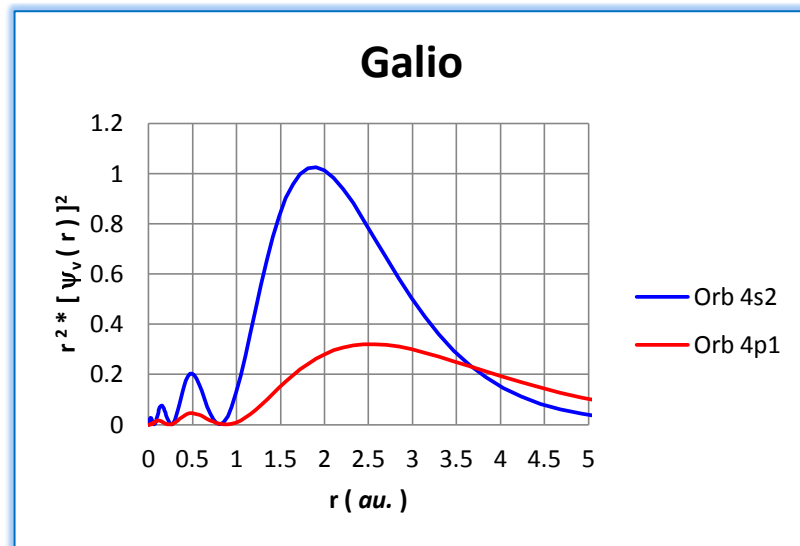
Para determinar el potencial efectivo descrita por la ecuación (3.6) se requiere conocer la densidad de carga electrónica total por átomo  $\rho_R(\vec{r})$  dada por la ecuación (2.12), en la que el subíndice  $\mathbf{R}$  indica el átomo situado en la posición  $\mathbf{R}_1$  o  $\mathbf{R}_2$ , siendo  $\rho_c(\vec{r})$  la densidad de carga electrónica de la coraza y  $\rho_v(\vec{r})$  es la densidad de carga de los electrones de valencia [26], la densidad de carga electrónica total  $\rho_R(\vec{r})$  se puede expresar como:

$$\rho_R(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}) \quad (3.13)$$

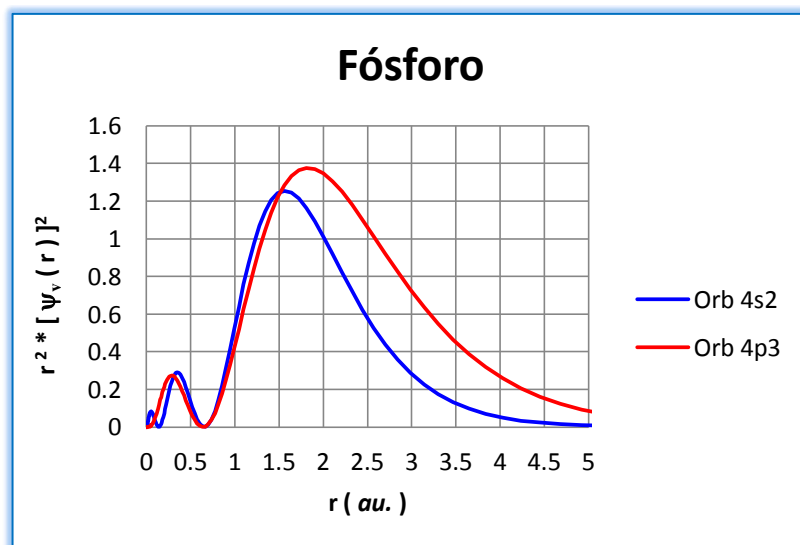
La densidad de carga electrónica de valencia para el átomo libre del germanio (Ge), del galio (Ga), del fósforo (P), del silicio (Si) y del carbón (C) obtenidas con el programa ATOM.FOR de J. P. Desclaux [27] y modificado por H. J. Nowak [13], se muestran en las siguientes gráficas (3.1; 3.2; 3.3; 3.4 y 3.5).



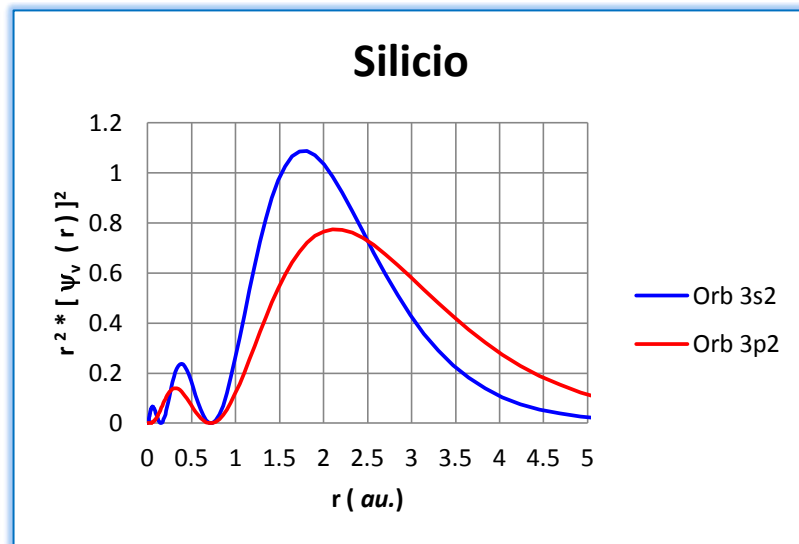
Gráfica N° 3.1: Carga electrónica de valencia para el átomo libre de Germanio, Referencia [27]



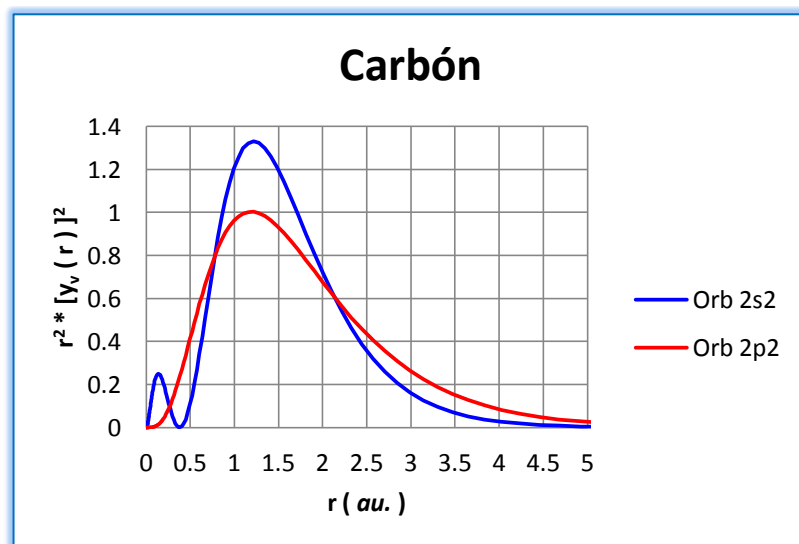
Gráfica N° 3.2: Carga electrónica de valencia para el átomo libre de Galio, Referencia [27]



Gráfica N° 3.3: Carga electrónica de valencia para el átomo libre de Fósforo, Referencia [27]



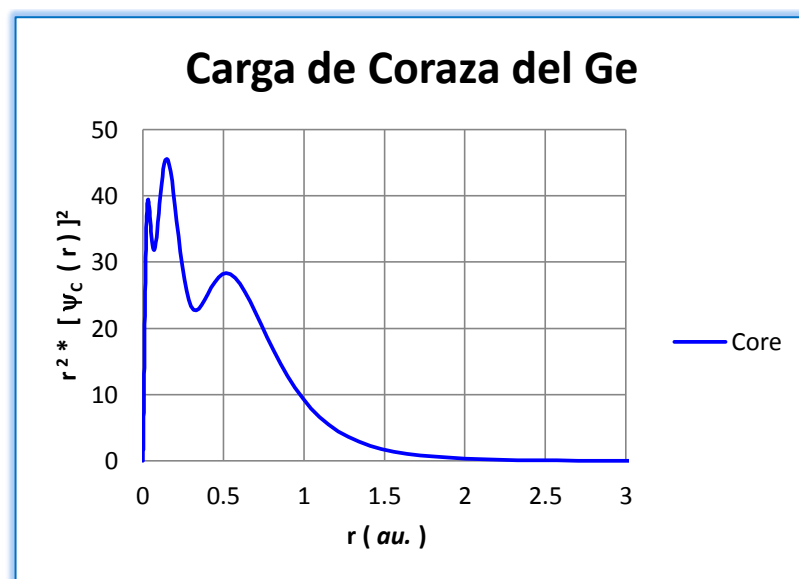
Gráfica N° 3.4: Carga electrónica de valencia para el átomo libre de Silicio, Referencia [27]



Gráfica N° 3.5: Carga electrónica de valencia para el átomo libre de carbón, Referencia [27]

Como se puede apreciar en la Gráfica N° 3.1, la Gráfica N° 3.2, la Gráfica N° 3.3, la Gráfica N° 3.4 y la Gráfica N° 3.5, para los cinco átomos, la carga electrónica de valencia contribuye mas allá de las 3.00 *au.*, de modo que aquella fracción de la carga electrónica de valencia que esta fuera de las esferas atómicas será la carga electrónica de valencia que se transfiera a las esferas vacías en la diagonal de la red cristalina.

En general para el caso de estos átomos: Ge, Ga, P, Si y C, la carga electrónica de la coraza tiene muy poca contribución más allá del radio de las esferas atómicas, conocido como radio de Wigner-Seitz. Esto se puede apreciar para la carga electrónica de coraza del germanio, cuyo radio de Wigner-Seitz es de 2.53 *au.* y que se muestra en la Gráfica N° 3.6.



Gráfica N° 3.6: Carga electrónica de coraza para el átomo libre de Germanio, Referencia [27]

Como los electrones de la coraza están fuertemente ligados al núcleo, se asume que para cualquier átomo del sólido la densidad de carga de los electrones de la coraza no cambia sustancialmente con respecto a la densidad de la carga electrónica de la coraza  $\rho_{c,libre}(\vec{r})$  del átomo libre [26].

Como una fracción muy pequeña de la carga electrónica de la coraza  $q_{\vec{R},core}$  contribuye fuera del radio  $s_{\vec{R}}$  de las esferas atómicas, ésta poca carga electrónica se redistribuye homogéneamente dentro de la coraza de su propia esfera atómica y no sobre las otras esferas de la red cristalina, así pues para un átomo de la red, que está centrado en la posición  $\vec{R}$ , la densidad de carga electrónica de la coraza  $\rho_{\vec{R},core}(\vec{r})$ , se escribe como la suma de los términos:

$$\rho_{R,core}(\vec{r}) = \rho_{c,libre}(\vec{r}) + \frac{3q_{\vec{R},core}}{4\pi(s_R)^3} \quad (3.14)$$

El problema más difícil de tratar es la densidad electrónica de valencia  $\rho_v(\vec{r})$ , puesto que la densidad de carga de los electrones de valencia para el átomo en el sólido es sustancialmente diferente a la densidad de carga electrónica de valencia del átomo libre. Sin embargo la densidad de carga electrónica de valencia se puede conocer resolviendo la parte radial de la ecuación de Kohn-Sham, ecuación (3.1), usando el potencial efectivo descrita por la ecuación (3.6).

### 3.4 La carga electrónica en el sólido cristalino

Para el sólido, en la aproximación de las esferas atómicas, la ASA [45], aquella parte de la carga electrónica que reside fuera y alrededor de la esfera atómica centrada en  $\vec{R}$ , denotada con  $q_{\vec{R}}$ , se define como:

$$q_{\vec{R}} = Z_{\vec{R}} - \int_0^{s_{\vec{R}}} 4\pi\rho_{\vec{R}}(r)dr \quad (3.15)$$

El primer término de la derecha  $Z_{\vec{R}}$  es la carga nuclear del átomo libre, mientras que el segundo término de la derecha, la integral, representa aquella parte de la carga que está contenida dentro de la esfera atómica. El límite  $s_{\vec{R}}$  de la integral en (3.15) es el radio de Wigner-Seitz o radio de la esfera atómica centrada en la posición  $\vec{R}$ .

En sólidos con estructura cristalina abierta como la de diamante o la de blenda de cinc (zincblende) que presentan regiones sin ocupación atómica a lo largo de la diagonal en la red cristalina, se debe llenar este espacio sin ocupación atómica con esferas vacías del tamaño de las esferas atómicas.

De manera que la carga electrónica en la esfera atómica “i” para el sólido se define como:

$$Z_i = Z_i^{at} + \sum_{j \neq i} q_j^{at} \gamma_{ji} \quad (3.16)$$

En la que  $Z_i^{at}$  es la carga que reside dentro de la esfera atómica y el término  $\gamma_{ji}$



representa la fracción de la carga  $q_j^{at}$  alrededor de la esfera atómica centrada en el punto  $\vec{R}_i$ , de manera que se cumpla:

$$\sum_{j \neq i} \gamma_{ji} = 1 \quad (3.17)$$

Dado que el número total de electrones de los átomos libres ( $at-l$ ) debe ser igual al número total de electrones de las esferas atómicas y vacías en el sólido, se debe de cumplir la siguiente igualdad:

$$\sum_i Z_i^{at-l} = \sum_i Z_i \quad (3.18)$$

Como la estructura cristalina de diamante contiene 2 esferas atómicas por celda elemental FCC, átomos centrados en los puntos  $\vec{R}_1 = (0,0,0)a$  y  $\vec{R}_2 = (1,1,1)a/4$  corresponden a átomos de la misma clase, tal como átomos de Germanio y las esferas atómicas centradas en los puntos  $\vec{R}_3 = (1,1,1)a/2$  y  $\vec{R}_4 = (1,1,1)3a/4$  son las esferas vacías, de la que resulta:

$$Z_3^{at-l} = Z_4^{at-l} = 0 \quad (3.19a)$$

$$Z_3^{at} = Z_4^{at} = 0 \quad (3.19b)$$

$$q_3^{at} = q_4^{at} = 0 \quad (3.19c)$$

Dentro de la aproximación de la carga congelada la carga  $q_i^{at}$  que en el átomo libre “i” no está concentrada en su esfera atómica se transfiere sobre las otras esferas de la red cristalina.

Tomando en cuenta la simetría de la estructura para la red cristalina de diamante, las

esferas atómicas que están centradas en los puntos  $\vec{R}_1$  y  $\vec{R}_2$  de la celda elemental son equivalentes, pues se trata de la misma clase de átomos.

Igualmente también son equivalentes las esferas vacías centradas en los puntos  $\vec{R}_3$  y  $\vec{R}_4$  a lo largo de la diagonal de la red, de la cual resulta que:

$$\gamma_{12} = \gamma_{21} \quad (3.20a)$$

$$\gamma_{13} = \gamma_{14} \quad (3.20b)$$

$$\gamma_{23} = \gamma_{24} \quad (3.20c)$$

Ahora definiendo la siguiente relación:

$$\gamma_{12} = \gamma_{21} = \gamma \quad (3.21)$$

Siendo la cantidad  $\gamma$  un parámetro sin dimensión que varía entre 0 y 1. Además, considerando la ecuación (3.17) para cada esfera atómica se puede deducir para los otros términos en (3.20) la siguiente relación:

$$\gamma_{13} = \gamma_{14} = \gamma_{23} = \gamma_{24} = \frac{1 - \gamma}{2} \quad (3.22)$$

Ahora usando estas relaciones (3.21) y (3.22) junto con la ecuación (3.17), se puede mostrar que para las esferas atómicas de la celda elemental centradas en  $\vec{R}_1$  y  $\vec{R}_2$  la carga electrónica resulta:

$$Z_1 = Z_1^{at} + \gamma q_2^{at} \quad (3.23a)$$

$$Z_2 = Z_2^{at} + \gamma q_1^{at} \quad (3.23b)$$

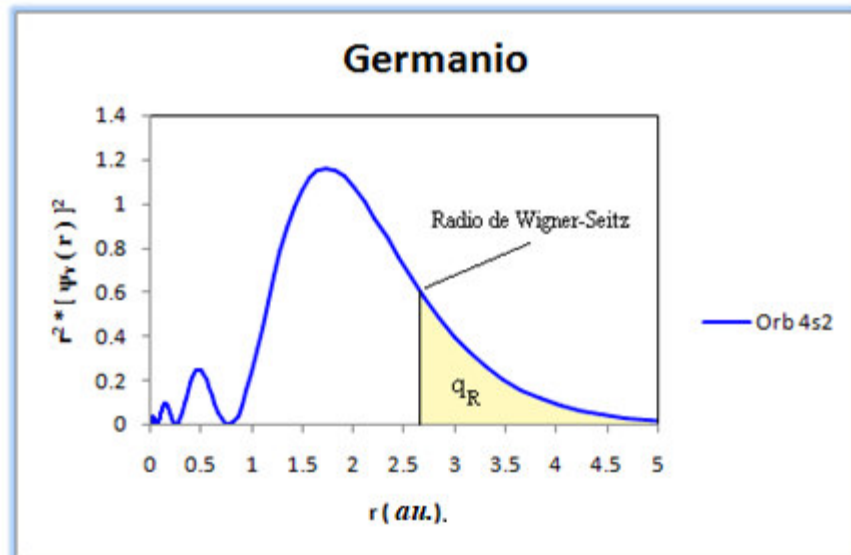
Igualmente la carga electrónica de las esferas vacías en la diagonal de la red,

centradas en los puntos  $\vec{R}_3$  y  $\vec{R}_4$  resulta:

$$Z_3 = Z_4 = \left( \frac{1-\gamma}{2} \right) (q_1^{at} + q_2^{at}) \quad (3.24)$$

### 3.5 La densidad de carga de las colas

De lo discutido en las secciones 3.3 y 3.4, la cantidad  $q_{\vec{R}_i}$  es la parte de la carga electrónica de valencia que reside fuera de su esfera atómica y es aquella parte sombreada que se muestra en la Gráfica N° 3.7



Gráfica N° 3.7: Carga electrónica fuera de las esferas atómicas

En la aproximación de la carga congelada, una parte de esta carga electrónica  $q_{\vec{R}}$ , que reside alrededor de las esferas atómicas, se puede concentrar en su esfera atómica y la diferencia se transfiere a las esferas vacías de la red.

Así en cada una de las esferas atómicas de la celda primitiva, centradas en las

posiciones  $\vec{R}_1$  o  $\vec{R}_2$  de la celda elemental, la densidad de la carga electrónica se escribe como:

$$\rho_{at,\vec{R}_i} = \rho_{0,\vec{R}_i} + \gamma q_{\vec{R}_i} \left( \frac{3}{4\pi s_{\vec{R}}^3} \right) \quad (3.25)$$

En la que el término  $\rho_{0,\vec{R}_i}$  denota aquella densidad electrónica que reside dentro de la esfera atómica de radio  $s_{\vec{R}}$  y el subíndice  $i$  denota las posiciones  $\vec{R}_1$  o  $\vec{R}_2$  de los átomos de la celda elemental.

Para cada una de las esferas vacías que están centradas en las posiciones  $\vec{R}_3$  o  $\vec{R}_4$ , la densidad de carga electrónica se escribe como:

$$\rho_{vac,\vec{R}_i} = (1 - \gamma) q_{\vec{R}_i} \left( \frac{3}{4\pi s_{\vec{R}}^3} \right) \quad (3.26)$$

El término  $\rho_{vac,\vec{R}_i}$  denota la densidad de carga electrónica que reside dentro de las esferas vacías, que para el caso de la red cristalina de diamante son de igual tamaño que las esferas atómicas.

Aquí se debe entender lo siguiente: cuando  $\gamma = 0$  toda la carga electrónica  $q_R$  ha sido transferida a las esferas vacías de la red cristalina y, cuando  $\gamma = 1$  toda la carga electrónica  $q_{\vec{R}}$  se ha vuelto a concentrar en su esfera atómica.

### 3.6 El Potencial Efectivo para el Sólido

Debido a la presencia de la pequeña fracción de carga electrónica  $q_{\vec{R}}$  que reside en las esferas vacías de las diagonales de la red, aparece una pequeña interacción entre las esferas vacías, que se considerará adicionalmente en el potencial efectivo dado por la ecuación (3.6). Esta interacción adicional entre las esferas vacías cuando una fracción de la carga  $q_{\vec{R}}$  reside dentro de estas y que denotaremos  $V_M$ , discutida y formulada por H. J. Nowak [13] se escribe de la forma siguiente:

$$V_M = - \sum_{\vec{R}'}^4 \sum_{\vec{T}}' \frac{2q_{\vec{R}'}}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|} \quad (3.27)$$

Siendo  $\vec{R}'$  la posición de la esfera vacía con carga  $q_{\vec{R}'}$  situada en la diagonal y  $\vec{T}$  la posición de las otras esferas vacías en la red cristalina. El apóstrofe ' en la doble sumatoria, nos indica que debemos de excluir el término  $\vec{R} = \vec{R}' + \vec{T}$  al efectuar la sumatoria. Así pues, considerando este término de interacción adicional en el potencial dado por (3.6), se tiene un potencial efectivo completo para el sólido cristalino, que es de la forma:

$$V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi(r')^2 \rho(r') dr' + 2 \int_r^{S_R} \frac{4\pi(r')^2 \rho(r')}{r'} dr' + 2v_{xc}(r) + V_M \quad (3.28)$$

### 3.7 Las Ondas Parciales en la ecuación de Kohn-Sham

Con el potencial efectivo completo ya conocido, que incluye adicionalmente la ecuación (3.27) en la ecuación (3.6), las soluciones de la ecuación (3.1) de Kohn-Sham (3.1), las funciones de onda  $\psi_a(r)$ , se plantean como el producto de otras dos funciones de la siguiente forma:

$$\psi_a(r) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.29)$$

En la que el subíndice  $\alpha$  en la función de onda representa a los tres números cuánticos  $nlm$ , principal, orbital y momento angular, respectivamente.

La función  $R_{nl}(r)$  en la ecuación (3.29) es la solución de la parte radial de la ecuación de Kohn-Sham (3.1), que es de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_{nl}) + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl} + V_{ef}(r) R_{nl} = \epsilon_{nl} R_{nl} \quad (3.30)$$

En la que  $R_{nl}(r)$  son conocidas como las ondas parciales. Por otro lado resulta más conveniente escribir la ecuación (3.30) de forma diferente, mediante el cambio de variable  $P_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$ , la ecuación (3.30) se transforma en una ecuación diferencial de la forma

$$\frac{\partial^2 P_{nl}(r)}{\partial r^2} + \left[ \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{ef}(r) \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (3.31)$$

La condición de normalización para las funciones de onda descrita por la ecuación (3.29), exige para las soluciones  $P_{nl}(r)$  de la nueva ecuación (3.31) que también se cumpla la condición de normalización, de tal forma que para estas soluciones  $P_{nl}(r)$  se debe de cumplir la integral:

$$\int_0^{\infty} |P_{nl}(r)|^2 dr = 1 \quad (3.32)$$

La otra parte  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  de la ecuación (3.19), son soluciones de la parte angular de la ecuación de Kohn-Sham (3.1), una ecuación diferencial de la forma

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} = -l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.33)$$

Las soluciones de esta ecuación (3.33), la parte angular de la ecuación de Kohn-Sham (3.1), no se tratará en forma explícita pues sus soluciones  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  los armónicos esféricos ya se encuentran tabulados en la literatura [28].

## CAPÍTULO 4

### 4. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE KOHN-SHAM

#### 4.1 Formalismo de las Funciones de Base

Siguiendo el enfoque simple y elegante de Z. Wang [29], como primer criterio para resolver la ecuación (3.1) de Kohn-Sham, se expande la función de onda de un electrón  $\psi_i(\vec{r})$  en un conjunto de funciones de base, que bien podría ser la base de una combinación lineal de orbitales atómicos LCAO [42,] o la base LMTO [45]. Las funciones de base la denotamos por  $\{\chi_v(\vec{r})\}$  y la función de onda se expresa de la forma siguiente:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_v^N c_{iv} \chi_v(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Siendo  $c_{iv}$  los coeficientes de expansión de la función de onda. Una vez conocida y definida el tipo de base a usar en la expansión, en ésta se definen la matriz Hamiltoniano  $H_{vv'}$  como:

$$\begin{aligned} H_{vv'} &= \langle \chi_v | \hat{h}_s | \chi_{v'} \rangle \\ H_{vv'} &= \langle \chi_v | -\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) | \chi_{v'} \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

En la que la matriz de superposición (de normalización) de la base elegida denotada por  $S_{vv'}$  se escribe como:

$$S_{vv'} = \langle \chi_v | \chi_{v'} \rangle \quad (4.3)$$



Por otro lado, siempre que las funciones de la base elegida  $\{\chi_v(\vec{r})\}$  sean funciones ortogonales y normalizadas, se tiene la siguiente relación:

$$S_{vv'} = \delta_{vv'} \quad (4.4)$$

De manera que en esta base los operadores del Hamiltoniano, ahora son representados por matrices, y las funciones de onda representados por vectores, de modo que la ecuación de Kohn-Sham para el electrón en un potencial efectivo, puede ser reescrita en términos de los coeficientes  $\{c_{iv'}\}$  transformándose en un problema de auto-valores  $\epsilon_i$ , dada por:

$$\sum_{v'} (H_{vv'} - \epsilon_i S_{vv'}) c_{iv'} = 0 \quad (4.5)$$

En la que  $c_{iv'}$  es el vector de los coeficientes  $\{c_{iv'}\}$ . Los auto-valores  $\epsilon_i$  ahora se pueden conocer directamente, al resolver el problema de diagonalizar la ya conocida ecuación del determinante:

$$\det[H_{vv'} - \epsilon_i S_{vv'}] = 0 \quad (4.6)$$

El conjunto de base o conjunto de orbitales debe ser elegido de acuerdo a las características del problema, los orbitales que mejor se ajusten al problema serán aquellos orbitales que sean el menor número posible de los necesarios para describir correctamente la función de onda  $\psi_i(\vec{r})$  de un electrón y por lo tanto que requieran de menos esfuerzo computacional. Para fines prácticos, el conjunto de base es de tamaño finito y de este modo incompleto, y no hace falta que satisfaga la ortogonalidad.

Existe una gran cantidad de conjuntos orbitales de base. Entre estas se tienen: Ondas planas aumentadas (APW), orbitales atómicos (AO), orbitales Gaussianos (GO), orbitales Muffin-Tin (MTO) y combinaciones lineales de estas (LAPW, LCAO, LCGO, LMTO) [42, 43, 45]. El método de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) usa la función de Green al resolver el problema de la ecuación (3.1) de KS. Con el conjunto base elegido, las ecuaciones de KS ahora son iteradas hasta que se haya logrado la Auto-consistencia. La convergencia de los cálculos depende no sólo de la base elegida, sino también del proceso iterativo.

## 4.2 Solución con Potencial de Sistemas Cristalinos

Es mucho más fácil resolver el problema de la ecuación de KS de un-electrón (4.5) para estructuras que tienen simetría de traslación, puesto que el potencial efectivo es periódico, de modo que se cumple:

$$V_{ef}(\vec{r} + \vec{T}) = V_{ef}(\vec{r}) \quad (4.7)$$

Donde  $\vec{T}$  es un vector de traslación de la red cristalina. Al tener esta condición, ahora podemos aplicar el Teorema de Bloch, que afirma que las soluciones de la ecuación de un electrón (3.1), se pueden escribir como el producto de una onda plana y una función periódica:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (4.8)$$

En la que la función  $u_k(\vec{r})$  presenta las mismas propiedades periódicas de la red cristalina,

$$u_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{T}}) = u_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (4.9)$$

Por lo tanto es suficiente encontrar la función de onda  $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$  en la celda primitiva. Entonces ahora expandimos las funciones de onda de un electrón  $\psi_{n\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$ , usando las funciones de base  $\{\chi_{\nu}(\vec{\mathbf{r}})\}$  como en la ecuación (4.1), escribimos:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}} \chi_{i\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (4.10)$$

De modo que las funciones de base  $\chi_{i\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}})$  ahora son funciones que satisfacen la condición de Bloch dada por la ecuación (4.8) y forman un conjunto completo, siendo  $n$  el índice de la banda y  $\vec{\mathbf{k}}$  el vector de onda o momento cristalino.

De este modo podemos escribir la ecuación de Schrödinger de un electrón en términos de los coeficientes  $\{c_{i,n\mathbf{k}}\}$  tal como en la ecuación (4.5), esto es:

$$\sum_j (H_{ij,\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}} S_{ij,\mathbf{k}}) c_{j,n\mathbf{k}} = 0 \quad (4.11)$$

Donde  $S_{ij,\mathbf{k}}$  tiene la forma:

$$S_{ij,\mathbf{k}} = \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \chi_{j\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) d^3r \quad (4.12)$$

Y la otra cantidad  $H_{ij,\mathbf{k}}$  es de la forma:

$$H_{ij,\mathbf{k}} = \langle \chi_{i\mathbf{k}} | \hat{h}_s | \chi_{j\mathbf{k}} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{i\mathbf{k}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \hat{h}_s \chi_{j\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{r}}) d^3r \quad (4.13)$$

Siendo  $\Omega$  el volumen de la celda primitiva de la red cristalina.

Entonces el problema de hallar los auto-valores de energía  $\epsilon_{nk}$  se resuelve en el espacio  $\vec{k}$ , resolviendo la ya conocida ecuación del determinante

$$\det[H_{ij,k} - \epsilon_{nk}S_{ij,k}] = 0 \quad (4.14)$$

Estas soluciones, nos permite conocer la relación de dispersión del sólido cristalino  $\epsilon = \epsilon(\vec{k})$  para las diferentes direcciones cristalográficas de alta simetría que toma el vector de onda  $\vec{k}$  (momento cristalino)

### 4.3 El Método LMTO

Para el problema del cristal, el método de los orbitales Muffin-Tin MTO [23, 45], está particularmente bien adaptado. Es un conjunto mínimo de base, que reduce el tamaño del Hamiltoniano y por tanto el esfuerzo y tiempo de cálculo computacional. En el cristal el potencial cambia rápidamente cerca del sitio atómico y varía suavemente en la región intersticial.

Asumiendo que el potencial del cristal es de simetría esférica próxima a la región del sitio de una esfera atómica y que es plano en la región intersticial, en esta aproximación el potencial Muffin-Tin  $V_{MT}$ , se define como

$$V_{MT}(\vec{r}) = \begin{cases} V_{ext}(\vec{r}), & r \leq s_{\vec{R}} \\ V_o, & r > s_{\vec{R}} \end{cases} \quad (4.15)$$

En la que  $s_{\vec{R}}$  es el radio de las esferas atómicas MT.

Esto nos simplifica considerablemente el problema, la función de onda ahora puede ser expresada en términos de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para cada región, un producto de armónicos esféricos y una función de onda radial dentro de la esfera y de ondas planas en la región intersticial.

En la aproximación de las esferas atómicas (ASA) [23, 46] se elige el radio  $S$  de manera que el volumen de todas las esferas MT dentro de la red sea igual al volumen de la red cristalina, lo que significa que las esferas tienen una ligera superposición.

Además la energía cinética fuera de la esfera MT se toma como igual a cero. Para la ecuación de Schrödinger, esto se traduce en

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E] \psi(\vec{r}) = 0; \quad r \in A \quad (4.16a)$$

$$-\nabla^2 \psi(\vec{r}) = 0; \quad r \in I \quad (4.16b)$$

Donde  $A$  es la región dentro de la esfera atómica,  $I$  es la región intersticial. De modo que, como ya hemos establecido la energía cinética en la región intersticial como cero, la función de onda del electrón satisface la ecuación de Laplace en la región intersticial.

Por tanto, definiendo la nueva cantidad  $\vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$  y  $r = |\vec{r}|$ , ahora podemos escribir el potencial  $V(\vec{r})$  de la forma:

$$V(\vec{r}) = V_{\vec{R}}(r_{\vec{R}}), \quad r_{\vec{R}} \leq S_{\vec{R}} \quad (4.17)$$

Donde  $V_{\vec{R}}(r_{\vec{R}})$  es un potencial de simetría esférica dentro de la esfera atómica de radio  $S_{\vec{R}}$ , situada en la posición  $\vec{R}$ . Fuera de la esfera atómica, donde las funciones de onda satisfacen la ecuación de Laplace, las soluciones son de la forma

$$\psi(\vec{r}) = u_l(\vec{r})Y_L(\hat{r}) \quad (4.18)$$

Con  $\hat{r} = \vec{r}/r$  y con el subíndice L representando a los números cuánticos  $l, m$  la cantidad  $Y_L(\hat{r})$  representan los armónicos esféricos y la función  $u_l(\vec{r})$  una amplitud radial, que es la solución de la ecuación radial de Laplace, dada por:

$$-\frac{\partial^2 u_l(r)}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial u_l(r)}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{r^2} u_l(r) = 0 \quad (4.19)$$

Que tiene dos soluciones, una solución ordinaria y otra solución no ordinaria. Ambas soluciones de la ecuación de Laplace (4.19) tienen la forma:

$$J_L(r) = J_l(r)Y_L(\hat{r}), \quad J_l(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{\omega}\right)^l, \quad (4.20a)$$

$$K_L(r) = K_l(r)Y_L(\hat{r}), \quad K_l(r) = \left(\frac{r}{\omega}\right)^{-l-1}, \quad (4.20b)$$

En ambas ecuaciones la cantidad  $\omega$  hace a las funciones sin dimensión.

Por otro lado los armónicos esféricos usados aquí son reales y satisfacen la condición de orto-normalidad [28]:

$$\int Y_L(\hat{r})Y_{L'}(\hat{r})d^2\hat{r} = \delta_{LL'} \quad (4.21)$$

Las soluciones centradas en los orígenes de las diferentes esferas atómicas, es decir

las soluciones  $J_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  y  $K_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  están relacionadas una con cada otra, ya que la solución no ordinaria  $K_L(\vec{r}_{\vec{R}})$  centrada en la posición  $\vec{R}$  puede ser expandida en términos de la solución ordinaria  $J_{L'}(\vec{r}_{\vec{R}'})$  que está centrada en la posición  $\vec{R}' \neq \vec{R}$ , mediante la expresión

$$K_L(r_{\vec{R}}) = - \sum_{L'} S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} J_{L'}(r_{\vec{R}'}) \quad (4.22)$$

En la que  $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'}$  son las llamadas constantes de estructura canónicas, siendo simétricas ( $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} = S_{\vec{R}'L', \vec{R}L}$ ) y con dependencia de la potencia inversa de la distancia  $|\vec{R} - \vec{R}'|$ , tienen la forma:

$$S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} \propto \left( \frac{\omega}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \right)^{l+l'+1} \quad (4.23)$$

Para un solo potencial, de simetría esférica, centrado en  $\vec{R}$ , la ecuación (4.16a) dentro de la esfera ( $r < s_{\vec{R}}$ ) está dado como

$$[-\nabla^2 + V_{\vec{R}}(r) - E] \phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E) = 0 \quad (4.24)$$

Y las soluciones  $\phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E)$  para una energía dada E, esta dado por

$$\phi_{\vec{R}L}(\vec{r}, E) = \phi_{\vec{R}l}(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad (4.25)$$

Con  $\phi_{\vec{R}l}(r, E)$  satisfaciendo la parte radial de la ecuación de Schrödinger, dada por

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\vec{R}}(r) - E \right] \phi_{\vec{R}l}(r, E) = 0 \quad (4.26)$$

Una vez más, se obtienen soluciones regulares e irregulares cuando se toma en cuenta el comportamiento asintótico para  $r \rightarrow 0$ , las soluciones regulares tiene

dependencia  $r^l$  y las soluciones irregulares una dependencia  $r^{-l-1}$ .

Las soluciones dentro de la esfera atómica y las de la región intersticial ahora deben combinarse para formar la solución completa en la ASA [46], con una función resultante y su primera derivada que debe ser continua en el límite de la esfera ( $r = s_{\vec{R}}$ ). Teniendo en cuenta las condiciones de contorno, la solución regular de (4.26) dentro de la esfera con  $\phi_{\vec{R}l}(r, E) \propto r^l$  para  $r \rightarrow 0$ , y la solución no ordinaria  $K_L(\vec{r})$  de la ecuación de Laplace que decae fuera de la esfera, puesto que  $\phi_{\vec{R}l}(r, E) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ .

De esta manera la función de onda: Muffin-Tin Orbital o MTO por sus siglas en inglés, tiene la forma siguiente:

$$\phi_L(\vec{r}, \varepsilon) = i^l Y_L(\hat{r}) \begin{cases} u_l(r, \varepsilon), & r \leq s_{\vec{R}} \\ \left[ \frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left( \frac{r}{s_{\vec{R}}} \right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left( \frac{r}{s_{\vec{R}}} \right)^{-l-1} \right] u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon), & r > s_{\vec{R}} \end{cases} \quad (4.27)$$

En la que  $L$  representa ambos números cuánticos  $l$  y  $m$ , la función  $u_l(r, \varepsilon)$  es una solución de la ecuación radial de Schrödinger,  $Y_L(\hat{r})$  son los armónicos esféricos [28] ya conocidas y la cantidad:

$$D_l(r, \varepsilon) = \frac{s_{\vec{R}}}{u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon)} \frac{\partial u_l(r, \varepsilon)}{\partial r} \Big|_{r=s_{\vec{R}}} \quad (4.28)$$

Es la derivada logarítmica  $u_l(r, \varepsilon)$  en el límite de la esfera atómica  $r = s_{\vec{R}}$ .

Pero esta solución descrita en la ecuación (4.27) no se puede normalizar debido a que



el factor  $\left(r/s_{\vec{R}}\right)^l$  es un término que diverge fuera de la esfera atómica, puesto que la distancia  $r$  tiende al infinito para valores mayores que el radio de Wigner-Seitz. Sin embargo quitando este término de la ecuación (4.27), obtenemos una solución de la ecuación de Schrödinger que se puede normalizar y tiene la forma:

$$\phi_L(\vec{r}, \varepsilon) = i^l Y_L(\hat{r}) \begin{cases} \frac{2l+1}{l-D_l} \frac{u_l(r, \varepsilon)}{u_l(s_{\vec{R}}, \varepsilon)} - \frac{P_l(\varepsilon)}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{s_{\vec{R}}}\right)^l, & r \leq s_{\vec{R}} \\ \left(\frac{r}{s_{\vec{R}}}\right)^{-l-1}, & r > s_{\vec{R}} \end{cases} \quad (4.29)$$

En la que el término  $P_l(\varepsilon)$  conocido como la función potencial, está definido como:

$$P_l(\varepsilon) = 2(2l+1) \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{D_l(\varepsilon) - l} \quad (4.30)$$

#### 4.4 Los Orbitales Lineales Muffin-Tin

En un cristal, habrá un átomo centrado en la misma esfera atómica. Dentro de cada esfera atómica la función de onda total es la suma de la función de onda de la esfera atómica propia y las colas de las otras esferas atómicas. Sabiendo que la solución de la ecuación radial dentro de la esfera es  $u_l(r, E)$ , la combinación lineal de MTO [12, 23, 46] centrada en diferentes átomos dados por la expansión

$$\psi(r, E) = \sum_{\vec{R}L} \phi_L(r_{\vec{R}}, E) C_{\vec{R}L} \quad (4.31)$$

Serán una solución de la ecuación de Schrödinger del cristal, si todos los términos

$\left(r/s_{\vec{R}}\right)^l$  se cancelan en el sitio central. Expandiendo las colas de las posiciones en

$\vec{R}' \neq 0$  con respecto a la posición central, como

$$i^l Y_L(\hat{r}_{\vec{R}}) \left( \frac{r_{\vec{R}}}{s_{\vec{R}}} \right)^{-l-1} = - \sum_{L'} \left( \frac{r_{\vec{R}'}}{s_{\vec{R}}} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}_{\vec{R}'}) S_{\vec{R}'L', \vec{R}L} \quad (4.32)$$

Donde  $\vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$ ,  $r_{\vec{R}} = |\vec{r} - \vec{R}|$  y siendo  $S_{\vec{R}'L', \vec{R}L}$  las constantes de estructura, podemos escribir seguidamente la condición de cancelación de las colas, de la forma siguiente:

$$\sum_{\vec{R}'L'} [P_{\vec{R}L}(E) \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \delta_{LL'} - S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'}] C_{\vec{R}'L'} = 0 \quad (4.33)$$

Las constantes de estructura  $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'}$  contienen toda la información acerca de la estructura del cristal, y la función potencial  $P_{\vec{R}L}(E)$  contiene toda la información acerca de los potenciales atómicos. De modo que esta ecuación se puede utilizar para calcular la estructura de las bandas de energía  $\epsilon(\vec{k})$  en el espacio recíproco, si  $\vec{R}'$  es sumado sobre todos los sitios de la red en un cristal y la función de onda es un estado de Bloch. En general existe una gama de bases MTO [12] que se extiende hasta el infinito. Con la introducción de los parámetros potenciales y de apantallamiento:

$$P^\beta(\epsilon) = \frac{P(\epsilon)}{1 - \beta P(\epsilon)} \quad (4.34a)$$

$$S^\beta = \frac{S}{1 - \beta S} \quad (4.34b)$$

Se puede construir una base tight-binding MTO (TB-MTO) que sólo toma en cuenta los primeros y segundos vecinos más próximos en el cálculo de la estructura electrónica de estructuras densamente empacadas. Aunque la transformación de

apantallamiento de la base no afecta en general a la forma de la condición de anulación de las colas, sin embargo hay una dependencia de la energía en la función potencial que es difícil de manejar en el cálculo de estructuras de bandas con la ecuación (4.33), por lo que en su lugar, en el caso de los cálculos auto-consistentes se utilizan la base de los orbitales lineales Muffin-Tin, LMTO por sus siglas en inglés, que cancelan esta dependencia energética en la función potencial.

#### **4.5 Los Parámetros Potenciales**

Con el método del capítulo 3 formulamos un potencial efectivo  $V_{\vec{R}}(r)$  de cada orbital en cada esfera atómica o esfera vacía, que en general son potenciales diferentes, se requieren para determinar los parámetros potenciales y de apantallamiento [23]. Para conocer estos parámetros potenciales, se resuelve en cada esfera y para cada orbital la ecuación radial de Schrödinger (3.31) para valores dados de energía  $\epsilon_{\mu}$ .

Las soluciones de (3.21) con un valor de  $\epsilon_{\mu}$  fijo son las ondas parciales. Se elige valores de  $\epsilon_{\mu}$  tal que correspondan a energías alrededor de las cuales se requieran las bandas de energía y la densidad de estados (DOS) con precisión. Vale a grandes rasgos la regla de que las bandas electrónicas en la región alrededor de  $\epsilon_{\mu}$  están bien descritas en esta aproximación. La elección de los valores de  $\epsilon_{\mu}$  requiere que se conozcan las regiones de energía de los estados electrónicos relevantes, por ejemplo la brecha entre la banda de valencia y la de conducción.

Para obtener las regiones relevantes, calculamos las bandas de energía con una auto-consistencia parcial a fin de obtener el valor de  $\epsilon_\mu$ . En esta auto-consistencia se resuelve la ecuación de Schrödinger únicamente en las esferas, para lo cual se define un valor de  $\epsilon_\mu$  inicial, que generalmente es igual a cero.

Con la densidad de carga electrónica de valencia  $n_{\vec{R},val}(r)$  y el potencial inicial  $V_{\vec{R}}(r)$ , construido en el capítulo 3, se resuelve la ecuación radial de Schrödinger (3.21) y se calculan los parámetros potenciales  $C_\mu$ ,  $(\Delta_\mu)^{1/2}$  y del apantallamiento  $Q_\mu$  del sólido. Como no se ha tomado en cuenta el efecto del sólido sobre el potencial, se sustituye el anterior  $\epsilon_\mu = 0$ , por el nuevo valor de  $\epsilon_\mu$  dado por:

$$\epsilon_\mu = C_\mu \quad (4.35)$$

Y nuevamente con el potencial inicial en la ecuación (3.21), se re-calculan los nuevos parámetros potenciales y de apantallamiento, repitiendo esto, hasta lograr la auto consistencia. La auto-consistencia parcial se realiza sobre cada esfera atómica o vacía, esta auto-consistencia redistribuye la carga  $n_{\vec{R},val}(r)$  en las esferas a causa de cambiar  $\epsilon_\mu$  hasta llegar al valor final  $\epsilon_v = C_v$ .

El resultado da bandas electrónicas correctas de segundo orden en  $(\epsilon - \epsilon_\mu)$  alrededor de los valores  $\epsilon_\mu$ . Aquí el parámetro potencial  $C_\mu$  describe el centro de gravedad de las bandas. Este método es adecuado para un potencial parametrizado, porque nos permite una primera visión de las bandas (con errores bien pequeños cerca del centro

de gravedad de las bandas y con errores grandes para energías lejos del centro gravedad de las bandas) y que nos permite establecer las regiones de interés.

Con este método se obtienen los parámetros potenciales y de apantallamiento [23] para cada esfera en  $\vec{R}_i$  dados por:

$$\epsilon_{\mu,R_i}; C_{\mu,R_i}; (\Delta_{\mu,R_i})^{1/2} \text{ y } Q_{\mu,R_i} \quad (4.36)$$

Con los parámetros de apantallamiento  $Q_{\mu,R_i}$  ya conocidos, se determina la matriz de estructura  $S(\vec{k})$  que nos permitirá formular y resolver el Hamiltoniano  $H(\vec{k})$  dado por la ecuación (4.14). Hamiltoniano que tiene la misma estructura de la matriz  $S(\vec{k})$  y en general es una matriz de 36x36 compleja y hermítica.

#### 4.6 La Densidad de Estados DOS

Una vez que se ha formulado el Hamiltoniano  $H(\vec{k})$  en la respectiva base LMTO que toma en cuenta los parámetros potenciales y de apantallamiento se resuelve la ecuación

$$[ H(\vec{k}) - \epsilon_j(\vec{k}) ] \vec{C}_j(\vec{k}) = 0 \quad (4.37)$$

Siendo el vector del espacio recíproco  $\vec{k}$  un vector de la primera zona de Brillouin (FBZ) de las estructuras cristalinas del: germanio, galio-fósforo; silicio-carbón, que resulta ser la primera zona de Brillouin de una estructura cúbica de cara centrada FCC, tal como se aprecia en la Figura N°5.2 de la página 54.

A causa de las simetrías puntuales, la parte de la FBZ que tiene valores independientes para los valores propios  $\epsilon_j(\vec{\mathbf{k}})$  y los vectores propios  $C_j(\vec{\mathbf{k}})$  se reduce a la parte irreducible de la primera zona de Brillouin, ver Figura N° 5.2 de la página 54. Con el vector  $\vec{\mathbf{k}} = (k_x, k_y, k_z)$  en coordenadas cartesianas la parte irreducible de la primera zona de Brillouin de la estructura cristalina tipo FCC, está dada por:

$$0 \leq k_z \leq k_x \leq k_y \leq \frac{2\pi}{a} \quad (4.38)$$

$$k_x + k_y + k_z \leq \frac{3\pi}{a} \quad (4.39)$$

Las direcciones cristalográficas de alta simetría para la estructura cristalina de tipo diamante son:  $\Gamma - X$  con un  $\vec{\mathbf{k}} = (010)$ ;  $\Gamma - K$  con un  $\vec{\mathbf{k}} = (110)$ ;  $\Gamma - L$  que corresponde a un  $\vec{\mathbf{k}} = (111)$  y están contenidas en la IFBZ, por lo que será suficiente calcular la estructura electrónica solo en estas direcciones cristalográficas de alta simetría.

Para determinar la densidad de estados ocupados definida por  $D_{\vec{\mathbf{R}}l}(\epsilon)$ , se requieren conocer tanto los valores propios  $\epsilon_j(\vec{\mathbf{k}})$  como los vectores propios  $C_{\vec{\mathbf{R}}l}(\vec{\mathbf{k}})$  de la ecuación (4.3.3). Cantidades que se conocerán una vez que sea resuelta la ecuación (4.3.3) con el potencial efectivo dado por la ecuación (3.28) del capítulo 3.

Según Z. Wang [29] con el elegante método de la función de Green, la densidad de estados ocupados parcial se podrá escribir como:

$$D_{Rl}(E) = \frac{48\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{IFBZ} d^3\vec{k} C_{\vec{R}l,j}(\vec{k}) \delta(E - \epsilon_j(\vec{k})) \quad (4.40)$$

Siendo la cantidad  $\Omega$  el volumen de la celda elemental. Igualmente con el método de la función de Green, la densidad de estados ocupados total (DOS) se puede escribir como:

$$D(E) = \frac{48\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{IFBZ} d^3\vec{k} \delta(E - \epsilon_j(\vec{k})) \quad (4.41)$$

Se puede demostrar que la función  $\delta$ -Dirac en las dos ecuaciones (4.40) y (4.41) para la densidad de estados parcial y total, se puede transformar en una integral de superficie de energía constante [30], de manera que la densidad de estados parcial se puede escribir en términos de una integral de superficie de energía constante de la siguiente forma:

$$D_{\vec{R}l}(E) = \frac{48\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{S_j(E)} \frac{C_{\vec{R}l,j}(\vec{k})}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_j(\vec{k})|} ds \quad (4.42)$$

De igual manera la ecuación (4.41) para la densidad de estados total, también se puede escribir en términos de la integral de superficie de energía constante [30] que tiene la siguiente forma:

$$D(E) = \frac{48\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{S_j(E)} \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_j(\vec{k})|} \quad (4.43)$$

En la que  $S_j(E)$  es la superficie de energía constante con  $E = E_j(\vec{k})$ .

Por otro lado integrando la densidad de estados total (DOS) desde el valor de energía  $E_{min}$  en la densidad de estados hasta la energía de Fermi  $E_F$  permite obtener el número de electrones  $n$  del sistema, esto implica la relación:

$$n = \int_{E_{min}}^{E_F} D(E) dE \quad (4.44)$$

Que permite calcular la energía de Fermi  $E_F$ , cantidad relevante para la formulación y el cálculo de la energía total.



## CAPÍTULO 5

### 5. LOS SISTEMAS CRISTALINOS

#### 5.1 Sistema de Germanio (Ge)

El germanio (Ge,  $Z = 32$ ) elemento del grupo IVA de la tabla periódica, presenta una configuración electrónica de valencia  $4s^2 4p^2$  que en su estado fundamental adopta una estructura cristalina de tipo diamante, ver Figura N° 5.1, y puede considerarse como dos redes cúbicas FCC inter-penetradas, una de ellas desplazada en la dirección de la diagonal de la red cúbica por un cuarto de longitud de dicha diagonal. Esta red cristalina de diamante se puede considerar como una red cúbica FCC con dos átomos de base, centrados en los puntos  $(0, 0, 0)a$  y  $(a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  de la red cristalina, siendo  $a$  la constante de la red cúbica.

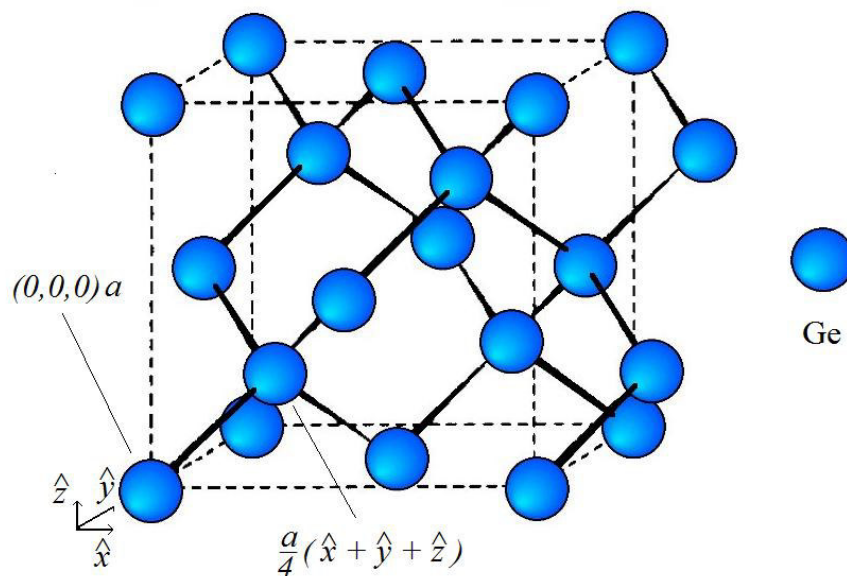


Figura N° 5.1: Estructura cristalina tipo diamante del Ge.

Para esta red cristalina de germanio, los tres vectores primitivos de traslación [31] de

la red, dados en términos de la constante de la red “ $a$ ” están dadas por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (5.1a)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \quad (5.1b)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \quad (5.1c)$$

Mientras que los tres vectores primitivos de la red recíproca correspondiente son:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad (5.2a)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (5.2b)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}) \quad (5.2c)$$

Para la estructura cristalina de diamante, la primera zona de Brillouin es igual a la de la estructura cristalina FCC, tal como se muestra en la Figura N° 5.2 y corresponde al volumen encerrado por los planos bisectores perpendiculares a los primeros 14 vectores vecinos al origen de la red recíproca.

La primera zona de Brillouin de la red FCC [31] tiene seis caras cuadradas perpendiculares a la dirección cristalográfica (100) y ocho caras hexagonales perpendiculares a la dirección cristalográfica (111). Los nombres de los puntos en las direcciones de alta simetría son mostrados en la Figura N° 5.2. El punto  $\Gamma$  es el origen y los puntos arbitrarios en las direcciones (010), (110) y (111) son llamados:  $\Delta$ ,  $\Sigma$  y  $\Lambda$  respectivamente.

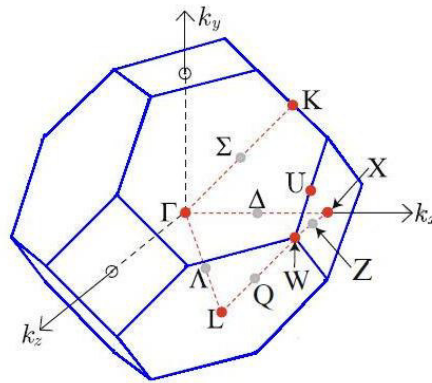


Figura N° 5.2: La primera zona de Brillouin de la red FCC

## 5.2 Sistema de Galio-Fósforo (GaP)

Por otro lado el sistema binario de Galio-Fósforo (GaP) es un compuesto que pertenece al grupo III-V de los llamados materiales semiconductores, ya que el galio (Ga) con número atómico  $Z = 31$  presenta una configuración electrónica de valencia  $4s^2 4p^1$ , mientras que el fósforo (P) con numero atómico  $Z = 15$  presenta una configuración electrónica de valencia  $3s^2 3p^3$ .

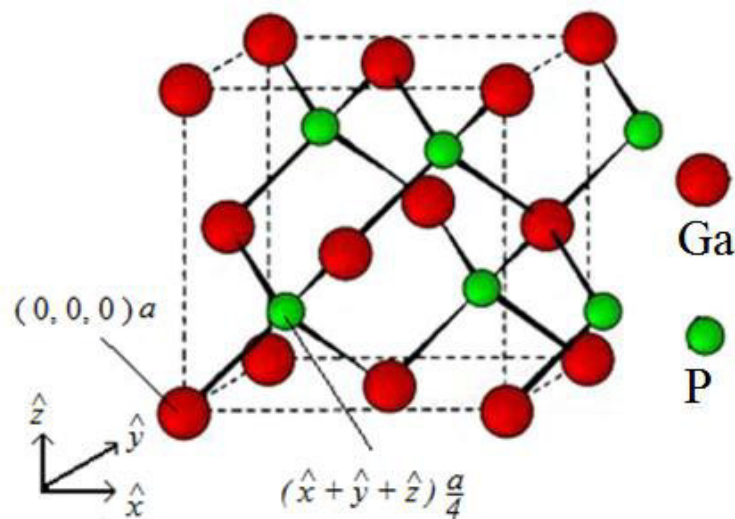


Figura N° 5.3: Estructura cristalina blenda de Cinc del GaP.

Este compuesto binario de Galio-Fósforo, que en su estado fundamental adopta la estructura cristalina blenda de cinc (zincblende), es una estructura cúbica semejante a la red cristalina de diamante, pero con dos tipos de átomos dentro de la celda cúbica. Con átomos de galio (Ga) en los vértices y en las caras de la celda cubica, y en cada diagonal de la celda cubica con un átomo de fosforo (P) situada a un cuarto de longitud de la diagonal misma, como se puede ver en la Figura N° 5.3.

### 5.3 Sistema de Silicio-Carbón (SiC)

El sistema binario de Silicio-Carbón (SiC) es un compuesto que pertenece al llamado grupo IV-IV de los materiales semiconductores, puesto que tanto el silicio (Si) con número atómico  $Z = 14$  y que presenta una configuración electrónica de valencia  $3s^2 3p^2$ , como el carbón (C) con numero atómico  $Z = 6$  y que presenta una configuración electrónica de valencia  $2s^2 2p^2$  son elementos (ambos) que pertenecen al grupo IVA de la tabla periódica.

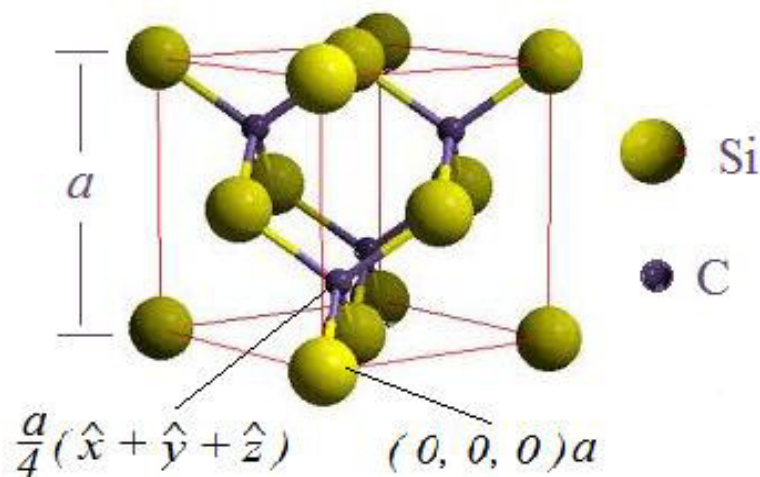


Figura N° 5.4: Estructura cristalina blenda de Cinc del SiC.

Este compuesto binario de Silicio-Carbón (SiC) en su estado fundamental también adopta la estructura cristalina blenda de cinc (zincblende), semejante a la red cristalina del Galio-Fósforo, pero con átomos de silicio en los vértices y en las caras de la celda cúbica, y en cada diagonal de la celda cubica con un átomo de carbón situado a un cuarto de longitud de la diagonal misma, como se puede apreciar en la Figura N° 5.4. En la tabla a continuación se muestran los datos cristalográficos del germanio y de los compuestos binarios de Galio-Fósforo y de Silicio-Carbón, obtenidos de la literatura.

Tabla N°5.1: Datos cristalográficos para los sistemas cristalinos

Sistema	Constante de Red $a(\text{Å})$	Tipo de Red	Átomos de Base	Grupo de Simetría
Ge	5.657 <sup>(a)</sup>	Diamante	2	Fd3m
GaP	5.450 <sup>(a)</sup>	Zincblende	2	F $\bar{4}$ 3m
SiC	4.359 <sup>(b)</sup>	Zincblende	2	F $\bar{4}$ 3m

(a) Referencia [32]; (b) Referencia [33]

#### 5.4 Radio de las Esferas Atómicas

Es el radio de Wigner-Seitz de las esferas atómicas en la red cristalina, se expresa en términos de la constante de la red cristalina “ $a$ ” y que es necesario conocer para el cálculo de la estructura electrónica.

Para los sistemas materiales mono atómicos que en su estado fundamental, adoptan

una estructura cristalina de diamante tal como: el carbón, el silicio y el germanio [34] el radio de Wigner-Seitz se determina a partir del volumen de la celda unitaria de la red de diamante, que se obtiene calculando el triple producto escalar de los vectores de base de la red dados en la ecuación (5.1), después de operar debidamente se tiene:

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1 = \frac{a^3}{4} \quad (5.3)$$

Para la red de diamante este volumen de la celda unitaria contiene cuatro esferas atómicas: dos del mismo tipo de átomo y las otras dos corresponden a las esferas vacías en la diagonal, de modo que el volumen de las cuatro esferas atómicas debe ser igual al volumen de la celda unitaria dada por la ecuación (5.3), esto es:

$$4 \times \frac{4\pi}{3} (R_{WS})^3 = \frac{a^3}{4} \quad (5.4)$$

En la que  $R_{WS}$  viene a ser el radio de Wigner-Seitz ó radio de las esferas atómicas en la red cristalina. Despejando  $R_{WS}$  de la ecuación (5.4) se obtiene el radio de Wigner-Seitz, como función de la constante de la red cristalina, para los átomos con estructura de diamante, esto es:

$$R_{WS} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{a}{4} \quad (5.5)$$

Tomando en cuenta los valores de la constante de la red cristalina de diamante para el carbón, silicio y germanio, que ya existe en la literatura de especialidad, el valor para el radio de Wigner-Seitz:  $R_{WS}$  para las esferas atómicas de cada uno de los elementos mencionados y calculados con la ecuación (5.5), se muestran en la Tabla N°5.2 a

continuación:

Tabla N° 5.2: Radios de Wigner-Seitz para C, Si y Ge

Sistema	$a$ ( Å )	$R_{WS}$ ( Å )	$R_{WS}$ (a.u.)
C	3.566 <sup>(b)</sup>	0.879	1.659
Si	5.430 <sup>(a)</sup>	1.337	2.526
Ge	5.658 <sup>(a)</sup>	1.393	2.632

(a) Referencia [32], (b) Referencia [34]

Por otro lado, los elementos atómicos componentes del sistema binario de GaP, el Galio (Ga) y el Fósforo (P) que en su estado fundamental, como sistemas mono atómicos adoptan una estructura cristalina ortorrómbica de cara centrada [34], con tres parámetros de red cristalina  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

Para este tipo de red cristalina los tres vectores primitivos de traslación, en función de los parámetros de la red, están dadas por:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(a \hat{x} + c \hat{z}) \quad (5.6a)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}(b \hat{y} + c \hat{z}) \quad (5.6b)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}(a \hat{x} + b \hat{y}) \quad (5.6c)$$

El radio de Wigner-Seitz para el Fósforo y el Galio también se determina a partir del volumen de la celda unitaria de la red cristalina ortorrómbica, que se obtiene

calculando el triple producto escalar de los vectores de base de la red ortorrómbica dados en la ecuación (5.6), después de realizar algunas operaciones sencillas se obtiene el volumen de la celda unitaria de la red ortorrómbica, esto es:

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1 = \frac{a b c}{4} \quad (5.7)$$

Para la red ortorrómbica de cara centrada, este volumen de la celda unitaria contiene cuatro esferas atómicas iguales o del mismo tipo, de este modo el volumen de las cuatro esferas atómicas debe ser igual al volumen de la celda unitaria de la red ortorrómbica dada por (5.7), esto es:

$$4 \times \frac{4\pi}{3} (R_{WS})^3 = \frac{a b c}{4} \quad (5.8)$$

En la que el término  $R_{WS}$  viene a ser el radio de Wigner-Seitz o radio de las esferas atómicas para los elementos con una red cristalina ortorrómbica de cara centrada. Despejando  $R_{WS}$  de la ecuación (5.8) se obtiene el radio de Wigner-Seitz, como función de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la red cristalina, para los átomos con estructura cristalina ortorrómbica, esto es:

$$R_{WS} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{(a b c)^{1/3}}{4} \quad (5.9)$$

Usando esta ecuación (5.9) con los valores de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la red ortorrómbica del Fósforo y del Galio, reportados por N. W. Ashcroft [34], se puede calcular el radio de Wigner-Seitz:  $R_{WS}$  de las esferas atómicas. Ver Tabla N° 3.



Tabla N° 5.3: Parámetros de red ortorrómbica de P y Ga

Sistema	$a$ ( Å )	$b$ ( Å )	$c$ (Å)	$R_{WS}$ (Å)	$R_{WS}$ (a.u.)
P	3.31	4.38	10.50	1.314	2.484
Ga	4.511	4.517	7.645	1.325	2.503

Referencia [34]

Para el caso de los compuestos binarios de GaP y SiC, como la celda unitaria de la red cristalina contiene cuatro esferas atómicas de tamaño diferente, el radio  $R_3$  de la esfera vacía situada en  $(1,1,1)a/2$ , que mantiene la simetría de la red y la densidad del material, resultó:

$$R_3 = \sqrt[3]{4R_{WS}^3 - (R_1^3 + 2R_2^3)} \quad (5.10)$$

Siendo  $R_1$  el radio de la esfera situada en  $(0,0,0)a$ ,  $R_2$  el radio de la esfera situada en  $(1,1,1)a/4$ ,  $R_4 = R_2$  el radio de la esfera vacía situada en  $(3,3,3)a/4$  y  $R_{WS}$  el radio de Wigner-Seitz cuando todas las esferas atómicas y vacías de la red cristalina son de igual tamaño, para mayor detalle del cálculo de  $R_3$  vea el Apéndice B. La Tabla N° 5.4 muestra el radio de las esferas atómicas y vacías para la red zincblende.

Tabla N° 5.4: Radio de esferas atómicas para la red zincblende

Sistema	$R_{WS}(au)$	$R_1(au)$	$R_2(au)$	$R_3(au)$	$R_4(au)$
GaP	2.535	2.503	2.484	2.646	2.484
SiC	2.028	2.526	1.659	2.390	1.659

## CAPÍTULO 6

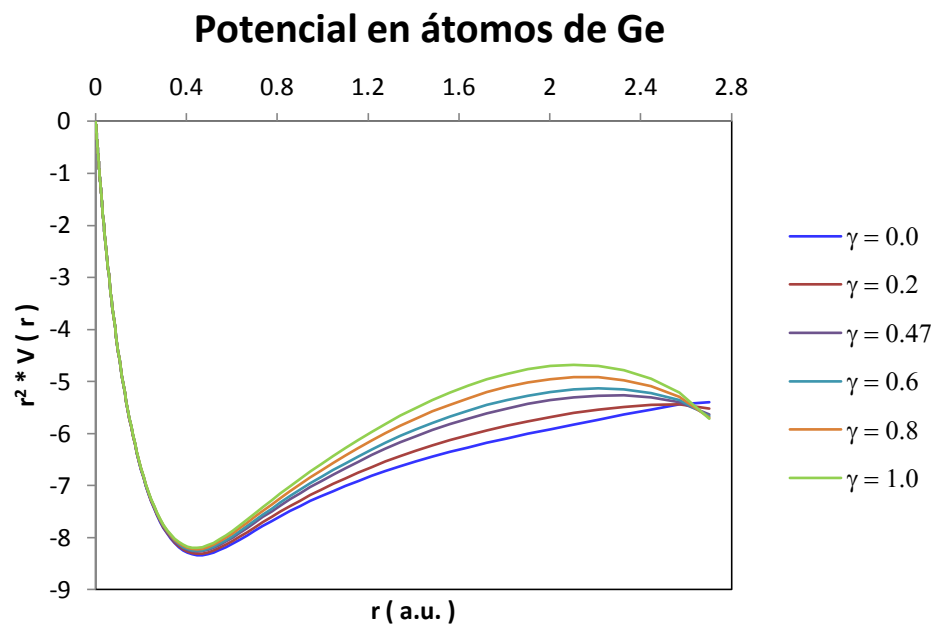
### 6. RESULTADOS

#### 6.1 El Potencial Efectivo

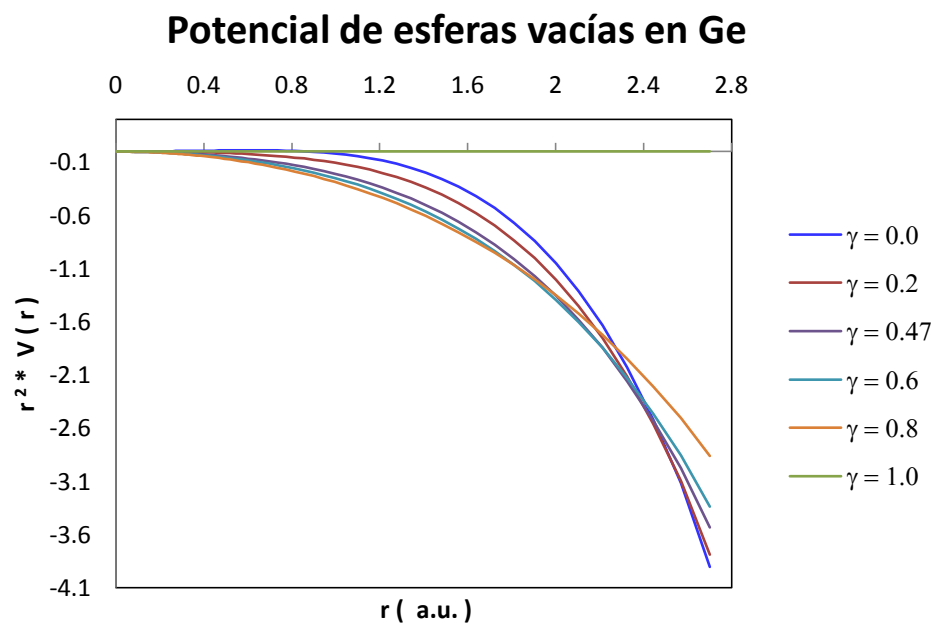
El potencial inicial del sólido cristalino, descrito por la ecuación (3.28), se calcula usando la distribución de carga electrónica en el sólido discutido en el capítulo 3.4, como se muestra en el diagrama de flujo (Apéndice B), este potencial se calcula con el programa INPOT.FOR para diferentes valores que toma el parámetro  $\gamma$ . El programa INPOT.FOR y los otros programas que han sido utilizados están escritos en lenguaje de programación Fortran que usa el compilador de Fortran90 para Windows.

##### 6.1.1 El Potencial de Germanio Ge

Para el germanio la celda primitiva de la red cristalina contiene dos átomos idénticos de germanio, en las posiciones  $\vec{R}_1 = a(0,0,0)$  ,  $\vec{R}_2 = a(1,1,1)/4$  y esferas vacías idénticas en  $\vec{R}_3 = 2a(1,1,1)/4$  y  $\vec{R}_4 = 3a(1,1,1)/4$ , siendo  $a$  la constante de la red cristalina. Además cada esfera vacía se llena en forma homogénea, con parte de la carga electrónica que reside fuera de las esferas atómicas y, también se calcula el potencial de estas esferas vacías. En la Gráfica N° 6.1 de la página 62 se muestra el potencial efectivo para los átomos de germanio (Ge) en la red cristalina, calculados para los diferentes valores del parámetro  $\gamma$  que se muestran en la gráfica. En la Gráfica N° 6.2 de la página 62 se muestra el potencial efectivo de las esferas vacías en la red cristalina.



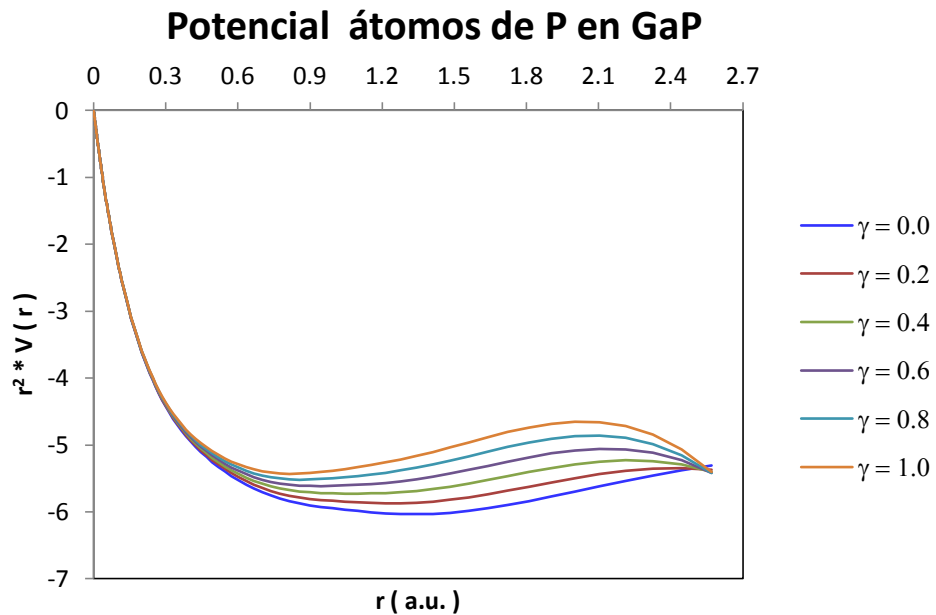
Gráfica N° 6.1 Potencial de átomos en la red cristalina del Ge.



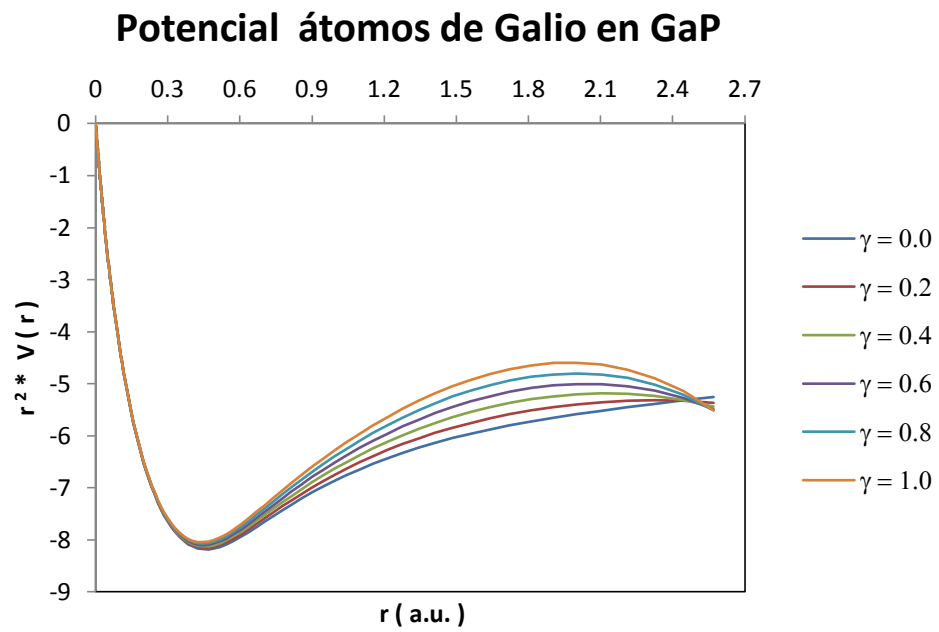
Gráfica N° 6.2 Potencial de esferas vacías en la red cristalina del Ge.

### 6.1.2 El Potencial de Galio-Fósforo (GaP)

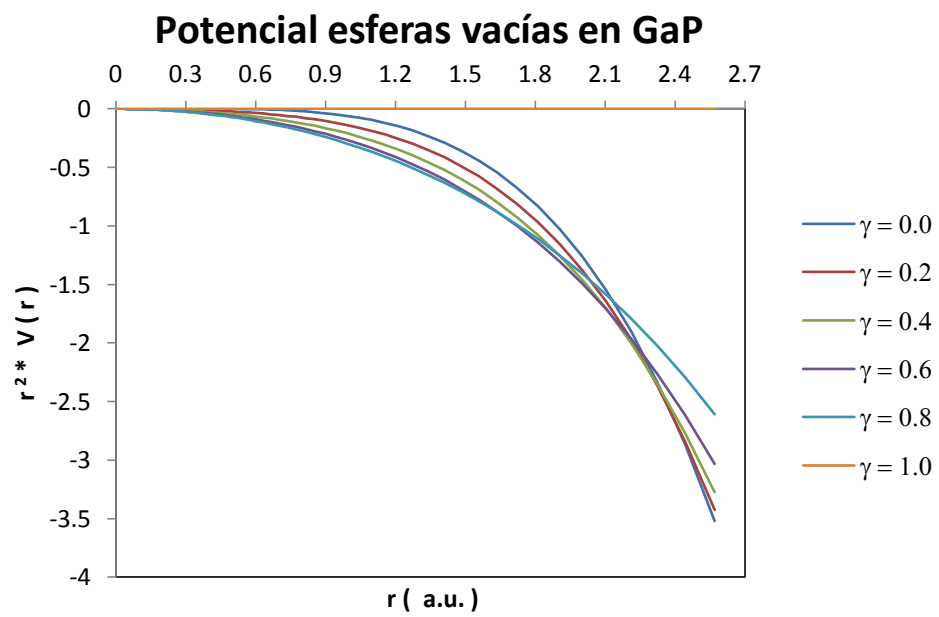
La red cristalina del GaP es de tipo blenda de cinc (zincblende), en este compuesto la celda primitiva de la red también contiene cuatro átomos: un átomo de Fósforo centrado en la posición  $\vec{R}_1 = a(0,0,0)$  y a lo largo de la diagonal contiene: un átomo de Galio centrado en la posición  $\vec{R}_2 = a(1,1,1)/4$  y esferas vacías centradas en las posiciones  $\vec{R}_3 = 2a(1,1,1)/4$  y  $\vec{R}_4 = 3a(1,1,1)/4$ ,  $a$  es la constante de la red cristalina. Aquí también se considera que los átomos de la red cristalina incluyendo a las esferas vacías, todas son de igual tamaño (sólido ideal), siendo el radio de Wigner-Seitz de las esferas de  $2.57 \text{ a.u.}$  Las Gráficas N° 6.3, N° 6.4 y N° 6.5 muestran el potencial efectivo calculados para los átomos de Fósforo, de Galio y de las esferas vacías, respectivamente.



Gráfica N° 6.3 Potencial del Fósforo en la red cristalina del GaP.



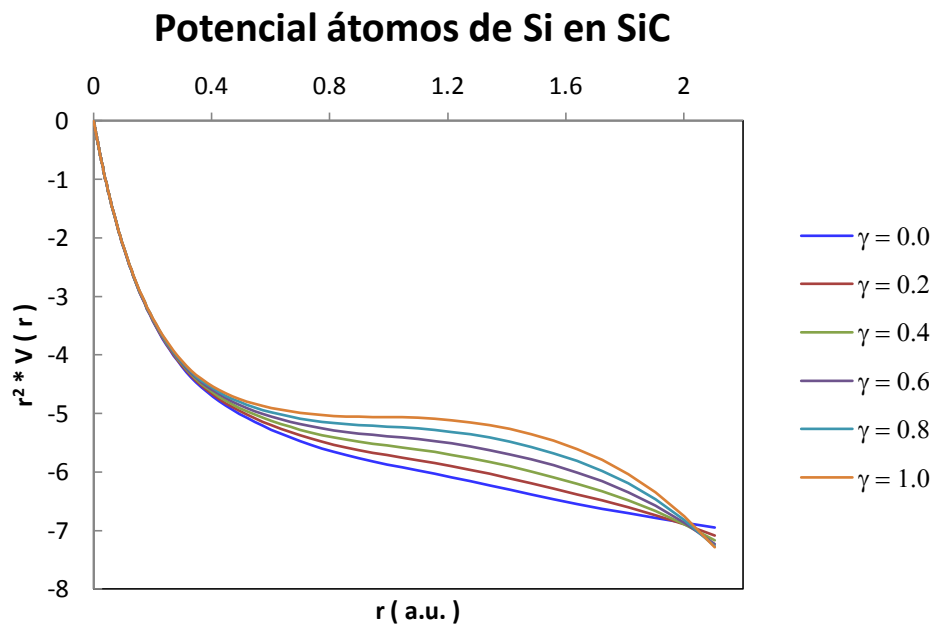
Gráfica N° 6.4 Potencial del Galio en la red cristalina del GaP.



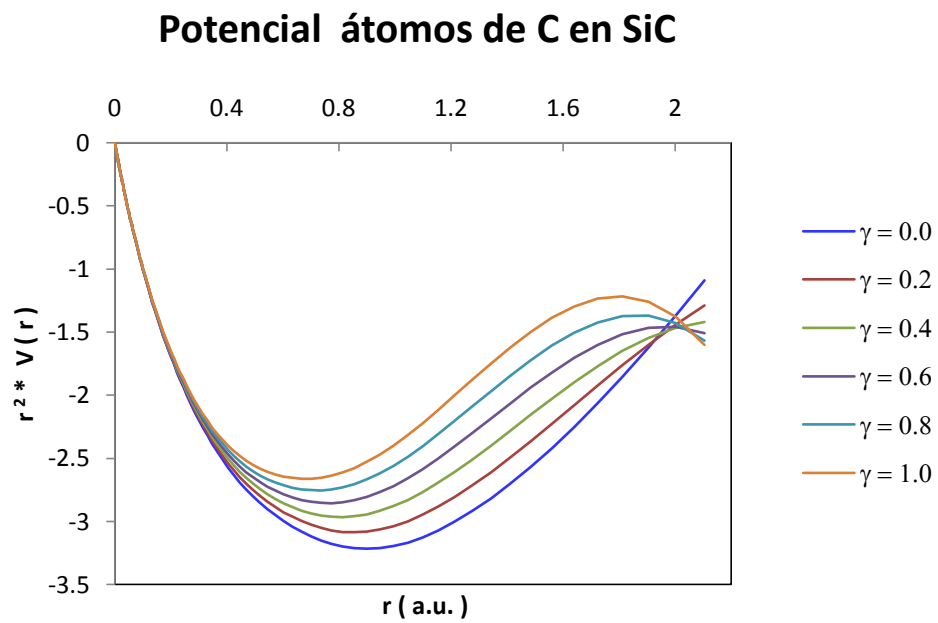
Gráfica N° 6.5 Potencial de esferas vacías en la red cristalina de GaP.

### 6.1.3 El Potencial del Silicio-Carbón (SiC)

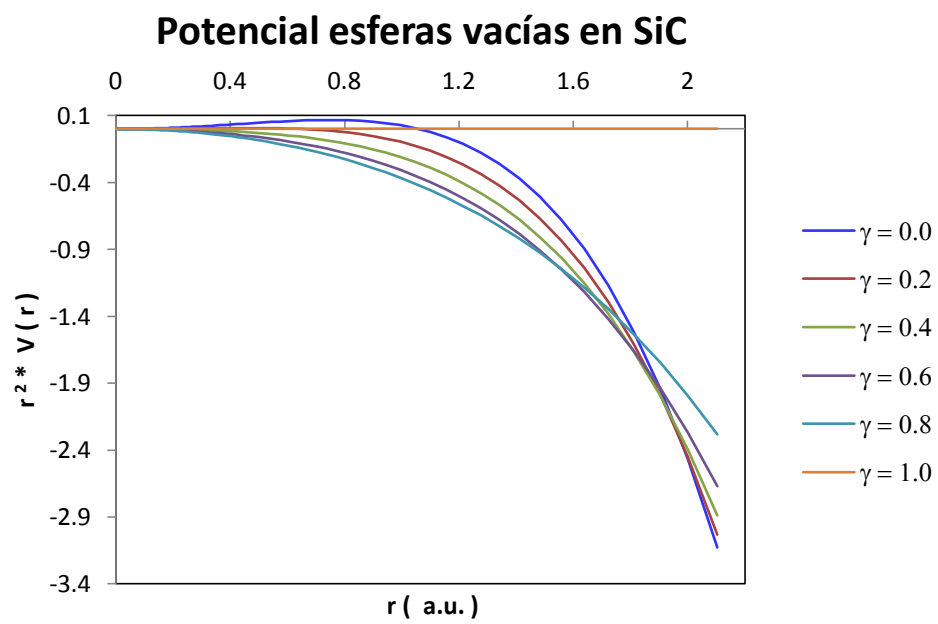
La red cristalina del compuesto del SiC también es de tipo blenda de cinc (zincblende), la celda primitiva de la red cristalina de este compuesto binario, también contiene cuatro esferas atómicas: un átomo de silicio centrado en la posición  $\vec{R}_1 = a(0,0,0)$ ; y a lo largo de la diagonal: un átomo de carbón centrado en la posición  $\vec{R}_2 = a(1,1,1)/4$  y esferas atómicas vacías: una centrada en la posición  $\vec{R}_3 = 2a(1,1,1)/4$  y la otra centrada en la posición  $\vec{R}_4 = 3a(1,1,1)/4$ , siendo  $a$  la constante de la red cristalina del SiC. Aquí también se asume que todas las esferas atómicas de la red cristalina del SiC son de igual tamaño (sólido ideal), con un radio de Wigner-Seitz de  $2.02 \text{ a.u.}$



Gráfica N° 6.6. Potencial del silicio en la red cristalina de SiC.



Gráfica N° 6.7 Potencial del carbón en la red cristalina de SiC.



Gráfica N° 6.8 Potencial de esferas vacías en la red cristalina de SiC.

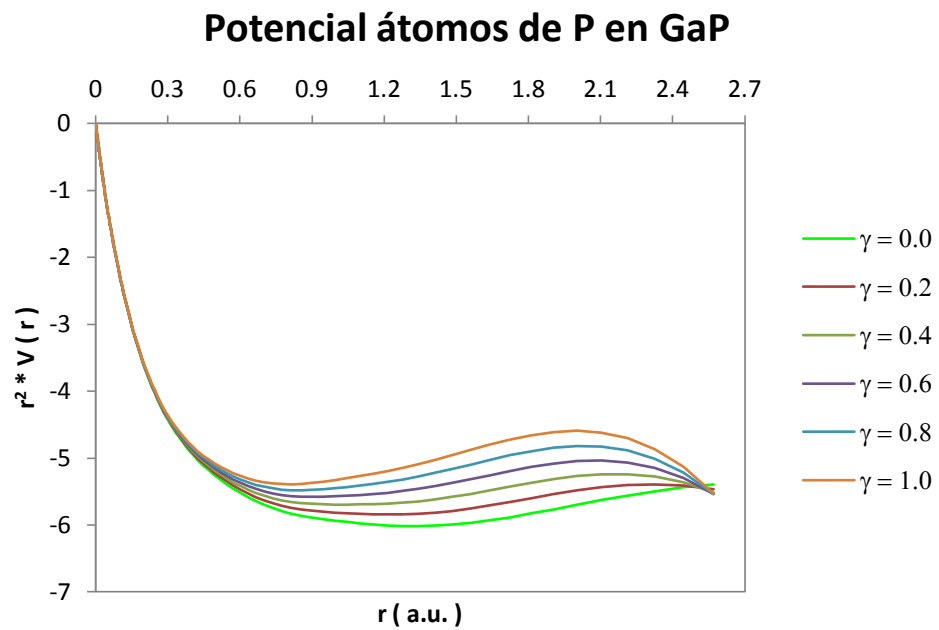
#### 6.1.4 Potencial del Cristal Binario

En general las esferas atómicas de los diferentes materiales monoatómicos no son de igual tamaño. Por tanto, considerar de tamaño diferente a las esferas atómicas que llenan la red cristalina de un compuesto binario, nos lleva a una descripción mucho más realista de esta clase de sólidos cristalinos.

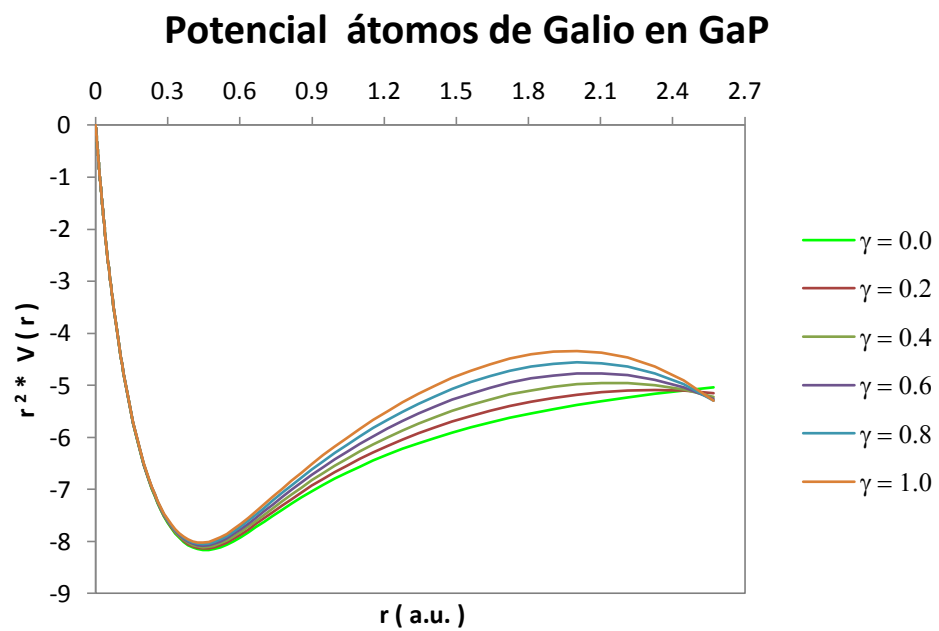
Como ya sabemos la celda primitiva de la red cristalina del compuesto de Galio-Fósforo GaP contiene cuatro esferas atómicas: un átomo de fósforo cuyo radio de Wigner-Seitz es de  $2.48 \text{ a.u.}$ , centrado en la posición  $\vec{R}_1$ ; un átomo de galio cuyo radio de Wigner-Seitz es de  $2.50 \text{ a.u.}$ , centrado en la posición  $\vec{R}_2$ ; para conservar la simetría de la red cristalina en todo el sólido, el radio de Wigner-Seitz de la esfera vacía centrada en la posición  $\vec{R}_4$  se hará de igual tamaño al radio de Wigner-Seitz de la esfera atómica centrada en la posición  $\vec{R}_2$ ; un radio de Wigner-Seitz de  $2.65 \text{ a.u.}$ , para la esfera vacía centrada en la posición  $\vec{R}_3$ , el centro de la diagonal y que se obtiene al hacer el volumen de la celda primitiva de igual valor a la suma de los volúmenes de las cuatro esferas atómicas que residen dentro de la celda primitiva.

Como en el caso anterior cada esfera vacía se llena homogéneamente con una parte de la carga electrónica que reside alrededor de las esferas atómicas de Fósforo y de Galio, luego calculamos el potencial efectivo del sólido cristalino. En las siguientes páginas, mostramos los resultados del potencial para el sólido binario de GaP, calculados para diferentes valores del parámetro  $\gamma$ , valores entre  $0.0 \leq \gamma \leq 1.0$ , tomando en cuenta los nuevos radios de las esferas atómicas en la red cristalina.

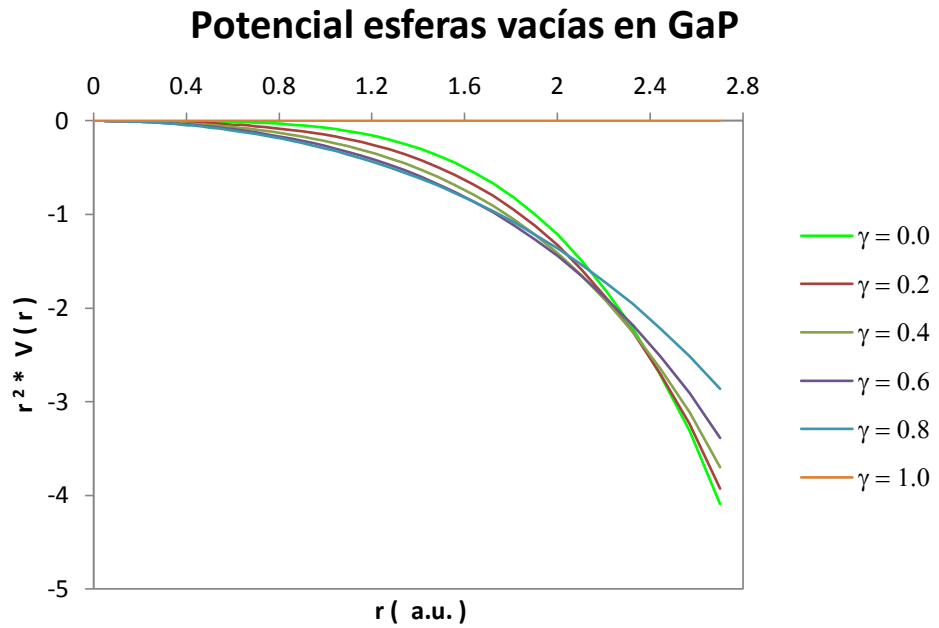




Gráfica N° 6.9 Potencial del Fósforo en cristal binario de GaP.



Gráfica N° 6.10 Potencial del Galio en cristal binario del GaP.

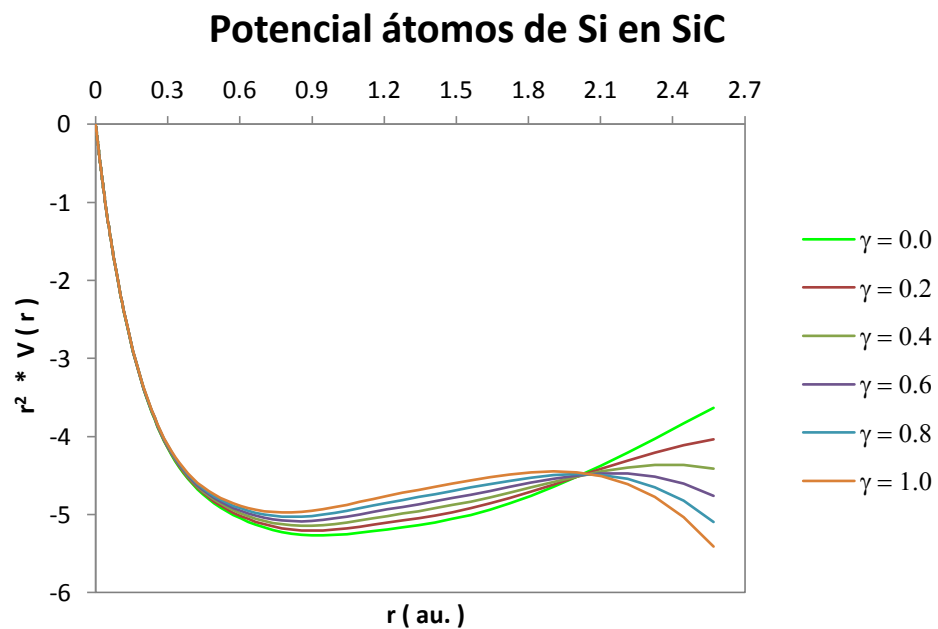


Gráfica N° 6.11 Potencial de esferas vacías en cristal binario de GaP

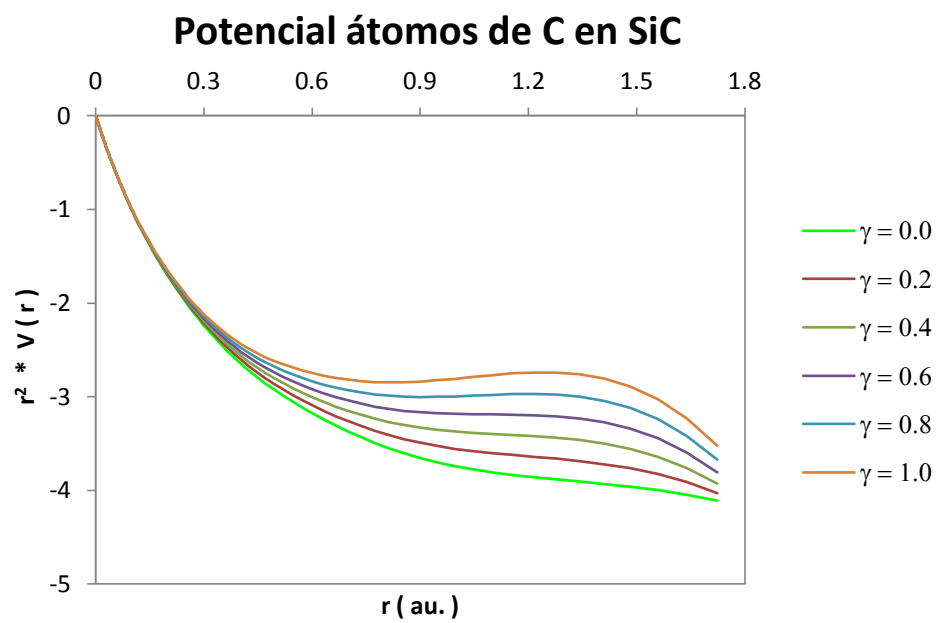
Al igual que el sistema de GaP, el compuesto binario de Silicio-Carbón (SiC) también tiene una red cristalina tipo blenda de cinc (zincblende), con una celda primitiva que también contiene cuatro esferas atómicas: un átomo de Silicio, cuyo radio de Wigner-Seitz es de  $2.53 \text{ au.}$ , centrado en la posición  $\vec{R}_1 = a(0,0,0)$ ; un átomo de carbón, cuyo radio de Wigner-Seitz es de  $1.659 \text{ au.}$ , centrado en la posición  $\vec{R}_2 = a(1,1,1)/4$ ; por otro lado para preservar la simetría de la red cristalina de este cristal binario consideramos a una esfera vacía, cuyo radio de Wigner-Seitz resulta de  $2.388 \text{ au.}$  centrada en la posición  $\vec{R}_3 = 2a(1,1,1)/4$  y a la otra esfera vacía centrada en la posición  $\vec{R}_4 = 3a(1,1,1)/4$  de igual tamaño a la esfera atómica centrada en  $\vec{R}_2$  cuyo radio de Wigner-Seitz es de  $1.66 \text{ au.}$ , siendo  $a$ , en cada punto, la constante de la red cristalina.

Como para el caso de GaP y de los sistemas anteriores, en esta red de SiC cada esfera vacía se llena homogéneamente con parte de la carga electrónica que reside alrededor de las esferas atómicas de silicio y de carbón, luego calculamos el potencial del sólido binario para diferentes valores del parámetro  $\gamma$ .

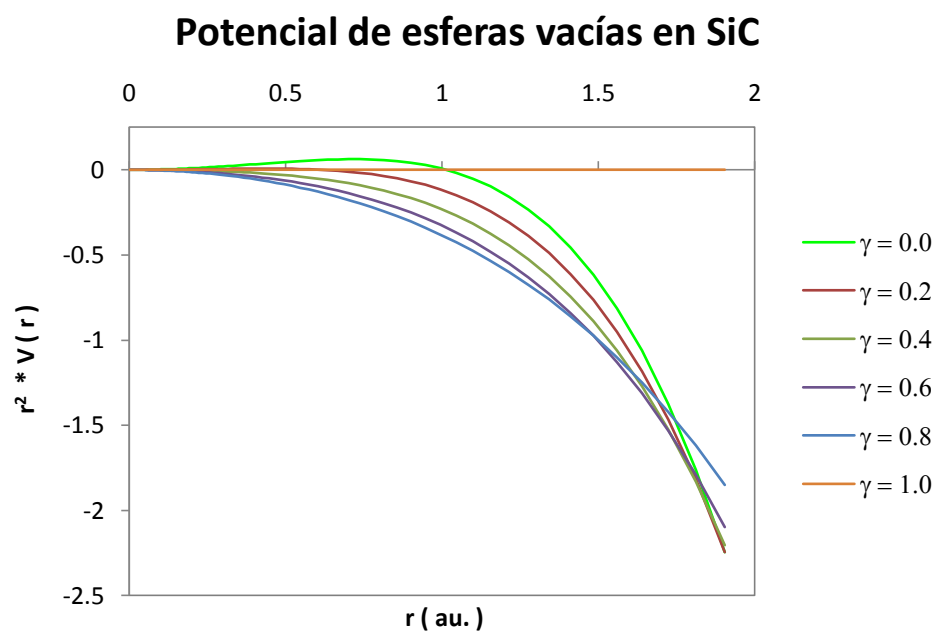
En las siguientes figuras se muestra los resultados del potencial inicial del sólido binario, calculados para valores del parámetro  $\gamma$  entre  $0.0 \leq \gamma \leq 1.0$  usando los diferentes radios de Wigner-Seitz de las esferas atómicas.



Gráfica N° 6.12 Potencial del Silicio en cristal binario de SiC.



Gráfica N° 6.13 Potencial del Carbón en cristal binario de SiC.



Gráfica N° 6.14 Potencial de esferas vacías en cristal binario del SiC.

## 6.2 Los Parámetros Potenciales LMTO

Usando el potencial inicial para el sólido cristalino como archivo de entrada para el programa POTPAR.FOR, escrito en lenguaje fortran y ejecutado en un compilador de fortran 90, se resolvió la ecuación de Schrödinger para el sólido cristalino y se determinaron los parámetros potenciales en forma auto-consistente para cada uno de los potenciales ya calculados con los diferentes valores del parámetro  $\gamma$ . Estos cálculos se efectuaron para cada uno de los tres sistemas cristalinos, el Germanio, el Galio-Fósforo y el Silicio-Carbón.

Aquí en el presente trabajo los parámetros potenciales  $\epsilon_{\mu,i}$ ;  $C_{\mu,i}$ ;  $\Delta_{\mu,i}$  dados en unidades Ry; el parámetro  $P_{\mu,i}$  dado en  $(\text{Ry})^{-2}$  y el parámetro  $Q_{\mu,i}$  sin dimensión, requeridos para construir la base LMTO ortogonal descritos por la ecuación (4.336), fueron calculados para diferentes valores del parámetro  $\gamma$  y para cada uno de los orbitales de base denotados por las letras s, p y d.

### 6.2.1 Parámetros Potenciales del Sólido Ideal

Los parámetros potenciales para el caso del sólido ideal fueron determinados usando el potencial del sólido cristalino calculado para el caso de haber considerado a las esferas atómicas y vacías de la red cristalina de igual tamaño. Los resultados obtenidos en las unidades ya indicadas son mostrados a continuación en las tablas 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5.

**TABLA N° 6.1**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Germanio (Ge)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Átomos de Ge			Esferas vacías		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.090	-0.083	1.590	0.111	1.154	2.626
	$Q_{\mu}$	0.408	0.088	0.034	0.404	0.093	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.090	-0.083	1.590	0.111	1.154	2.626
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.127	0.115	0.120	0.160	0.154	0.151
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.326	0.289	0.238	0.338	0.242	0.164
$\gamma = 0.47$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.937	0.066	1.734	0.028	1.082	2.562
	$Q_{\mu}$	0.409	0.089	0.035	0.401	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.937	0.066	1.734	0.028	1.082	2.562
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.134	0.121	0.124	0.153	0.150	0.148
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.315	0.281	0.232	0.356	0.250	0.185
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.828	0.173	1.839	0.023	1.087	2.573
	$Q_{\mu}$	0.410	0.089	0.036	0.400	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.828	0.173	1.839	0.023	1.087	2.573
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.139	0.125	0.127	0.148	0.146	0.146
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.307	0.274	0.228	0.367	0.254	0.197
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.761	0.239	1.904	0.356	1.425	2.915
	$Q_{\mu}$	0.410	0.090	0.036	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.761	0.239	1.904	0.356	1.425	2.915
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.142	0.127	0.129	0.144	0.144	0.144
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.301	0.271	0.226	0.378	0.258	0.197

**TABLA N° 6.2**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Galio-Fósforo (GaP)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Átomos de P			Átomos de Ga		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.263	-0.307	1.019	-0.886	0.179	1.974
	$Q_{\mu}$	0.402	0.080	0.019	0.414	0.092	0.037
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.263	-0.307	1.019	-0.886	0.179	1.974
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.123	0.103	0.084	0.160	0.141	0.137
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.347	0.336	0.363	0.256	0.236	0.211
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.133	-0.175	1.155	-0.776	0.289	2.088
	$Q_{\mu}$	0.403	0.081	0.020	0.415	0.093	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.133	-0.175	1.155	-0.776	0.289	2.088
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.129	0.108	0.089	0.166	0.146	0.140
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.336	0.326	0.352	0.249	0.230	0.209
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.001	-0.041	1.292	-0.662	0.403	2.208
	$Q_{\mu}$	0.404	0.082	0.021	0.416	0.093	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.001	-0.041	1.292	-0.662	0.403	2.208
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.135	0.113	0.093	0.172	0.150	0.143
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.326	0.317	0.341	0.242	0.225	0.207
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.935	0.026	1.361	-0.604	0.461	2.269
	$Q_{\mu}$	0.404	0.082	0.021	0.417	0.094	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.935	0.026	1.361	-0.604	0.461	2.269
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.371	-0.339	0.308	-0.418	0.390	-0.380
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.322	0.313	0.336	0.239	0.222	0.207

**TABLA N° 6.3**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Galio-Fósforo (GaP)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Esfera vacía 1			Esfera vacía 2		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.110	1.237	2.823	0.110	1.237	2.823
	$Q_{\mu}$	0.403	0.092	0.039	0.403	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.110	1.237	2.823	0.110	1.237	2.823
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.171	0.165	0.162	0.171	0.165	0.162
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.318	0.230	0.176	0.318	0.230	0.176
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.045	1.181	2.775	0.045	1.181	2.775
	$Q_{\mu}$	0.401	0.092	0.039	0.401	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.045	1.181	2.775	0.045	1.181	2.775
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.165	0.161	0.159	0.165	0.161	0.159
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.330	0.237	0.191	0.330	0.237	0.191
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.042	1.188	2.789	0.042	1.188	2.789
	$Q_{\mu}$	0.400	0.091	0.038	0.400	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.042	1.188	2.789	0.042	1.188	2.789
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.159	0.157	0.157	0.159	0.157	0.157
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.344	0.237	0.180	0.344	0.237	0.180
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.384	1.535	3.139	0.384	1.535	3.139
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.384	1.535	3.139	0.384	1.535	3.139
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155	0.155
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.351	0.239	0.183	0.351	0.239	0.183



**TABLA N° 6.4**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Silicio-Carbón (SiC)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Átomos de Si			Átomos de C		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.264	0.106	1.549	-0.747	0.277	3.589
	$Q_{\mu}$	0.422	0.092	0.023	0.395	0.062	0.030
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.264	0.106	1.549	-0.747	0.277	3.589
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.295	0.228	0.153	0.186	0.113	0.191
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.136	0.151	0.201	0.252	0.341	0.156
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.105	0.280	1.741	-0.542	0.517	3.758
	$Q_{\mu}$	0.423	0.093	0.024	0.396	0.063	0.031
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.105	0.280	1.741	-0.542	0.517	3.758
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.304	0.235	0.159	0.198	0.122	0.198
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.133	0.147	0.190	0.242	0.327	0.151
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.935	0.465	1.942	-0.331	0.760	3.938
	$Q_{\mu}$	0.423	0.094	0.025	0.397	0.064	0.032
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.935	0.465	1.942	-0.331	0.760	3.938
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.312	0.242	0.166	0.208	0.131	0.203
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.130	0.143	0.189	0.233	0.313	0.148
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.847	0.560	2.045	-0.224	0.882	4.031
	$Q_{\mu}$	0.424	0.094	0.025	0.398	0.064	0.032
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.847	0.560	2.045	-0.224	0.882	4.031
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.315	0.245	0.169	0.213	0.136	0.206
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.128	0.142	0.186	0.228	0.307	0.146

**TABLA N° 6.5**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Silicio-Carbón (SiC)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Esfera vacía 1			Esfera vacía 2		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.363	2.131	4.622	0.363	2.131	4.622
	$Q_{\mu}$	0.403	0.093	0.039	0.403	0.093	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.363	2.131	4.622	0.363	2.131	4.622
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.269	0.259	0.255	0.269	0.259	0.255
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.202	0.141	0.132	0.202	0.141	0.132
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.233	2.015	4.517	0.233	2.015	4.517
	$Q_{\mu}$	0.402	0.092	0.039	0.402	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.233	2.015	4.517	0.233	2.015	4.517
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.259	0.253	0.251	0.259	0.253	0.251
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.210	0.120	0.177	0.210	0.120	0.177
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.182	1.981	4.494	0.182	1.981	4.494
	$Q_{\mu}$	0.400	0.091	0.038	0.400	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.182	1.981	4.494	0.182	1.981	4.494
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.249	0.247	0.246	0.249	0.247	0.246
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.219	0.151	0.099	0.219	0.151	0.099
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.602	2.410	4.930	0.602	2.410	4.930
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.602	2.410	4.930	0.602	2.410	4.930
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244	0.244
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.223	0.152	0.116	0.223	0.152	0.116

### 6.2.2 Parámetros Potenciales del Cristal Binario

Estos parámetros potenciales fueron calculados para el GaP y SiC usando el potencial efectivo calculado para el caso la red cristalina llena con esferas atómicas y vacías de tamaño diferente. Los resultados se dan a continuación en las tablas 6.6, 6.7, 6.8 y 6.9.

**TABLA N° 6.6**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Galio-Fósforo (GaP)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Átomos de P			Átomos de Ga		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.274	-0.289	1.065	-0.835	0.256	2.093
	$Q_{\mu}$	0.404	0.081	0.020	0.415	0.092	0.037
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.274	-0.289	1.065	-0.835	0.256	2.093
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.133	0.111	0.089	0.168	0.147	0.141
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.321	0.314	0.345	0.244	0.226	0.205
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-1.131	-0.144	1.216	-0.715	0.376	2.218
	$Q_{\mu}$	0.405	0.082	0.020	0.416	0.093	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-1.131	-0.144	1.216	-0.715	0.376	2.218
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.139	0.116	0.093	0.174	0.152	0.144
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.311	0.305	0.335	0.237	0.221	0.203
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.987	0.002	1.367	-0.591	0.500	2.348
	$Q_{\mu}$	0.405	0.082	0.021	0.417	0.094	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.987	0.002	1.367	-0.591	0.500	2.348
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.145	0.121	0.097	0.180	0.156	0.147
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.302	0.296	0.325	0.231	0.215	0.202
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.915	0.076	1.443	-0.529	0.563	2.415
	$Q_{\mu}$	0.406	0.083	0.021	0.418	0.094	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.915	0.076	1.443	-0.529	0.563	2.415
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.148	0.123	0.100	0.182	0.158	0.149
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.297	0.292	0.320	0.227	0.213	0.201

**TABLA N° 6.7**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Galio-Fósforo (GaP)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Esfera vacía 1			Esfera vacía 2		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.061	1.094	2.550	0.136	1.291	2.920
	$Q_{\mu}$	0.404	0.093	0.039	0.403	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.061	1.094	2.550	0.136	1.291	2.920
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.158	0.152	0.149	0.176	0.169	0.166
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.344	0.243	0.192	0.309	0.209	0.157
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.008	1.050	2.513	0.061	1.227	2.862
	$Q_{\mu}$	0.402	0.092	0.039	0.401	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.008	1.050	2.513	0.061	1.227	2.862
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.152	0.148	0.147	0.169	0.165	0.164
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.358	0.231	0.205	0.322	0.241	0.202
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.015	1.067	2.536	0.050	1.226	2.869
	$Q_{\mu}$	0.400	0.091	0.038	0.400	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.015	1.067	2.536	0.050	1.226	2.869
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.146	0.145	0.144	0.163	0.162	0.161
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.374	0.255	0.197	0.335	0.230	0.180
$\gamma = 0.9$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.051	1.106	2.577	0.083	1.262	2.907
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.051	1.106	2.577	0.083	1.262	2.907
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.144	0.144	0.143	0.161	0.161	0.160
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.378	0.259	0.197	0.338	0.233	0.159
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.352	1.409	2.883	0.394	1.575	3.222
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.352	1.409	2.883	0.394	1.575	3.222
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.143	0.143	0.143	0.160	0.160	0.160
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.382	0.261	0.199	0.342	0.233	0.178

**TABLA N° 6.8**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Silicio-Carbón (SiC)**

Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Átomos de Si			Átomos de C		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.721	0.222	1.440	-1.482	-0.186	4.458
	$Q_{\mu}$	0.410	0.085	0.022	0.406	0.067	0.031
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.721	0.222	1.440	-1.482	-0.186	4.458
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.149	0.122	0.093	0.344	0.197	0.293
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.285	0.286	0.328	0.133	0.199	0.101
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.697	0.252	1.477	-1.161	0.179	4.761
	$Q_{\mu}$	0.411	0.086	0.023	0.407	0.068	0.032
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.697	0.252	1.477	-1.161	0.179	4.761
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.156	0.127	0.098	0.356	0.207	0.299
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.275	0.277	0.267	0.130	0.193	0.099
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.667	0.286	1.519	-0.831	0.550	5.076
	$Q_{\mu}$	0.412	0.087	0.024	0.407	0.068	0.032
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.667	0.286	1.519	-0.831	0.550	5.076
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.163	0.133	0.103	0.367	0.217	0.305
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.266	0.268	0.306	0.127	0.184	0.098
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.651	0.304	1.540	-0.663	0.737	5.236
	$Q_{\mu}$	0.413	0.088	0.024	0.408	0.069	0.032
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.651	0.304	1.540	-0.663	0.737	5.236
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.166	0.135	0.105	0.372	0.222	0.308
	$\rho_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.262	0.264	0.284	0.125	0.185	0.097

**TABLA N° 6.9**  
**PARÁMETROS POTENCIALES LMTO Silicio-Carbón (SiC)**

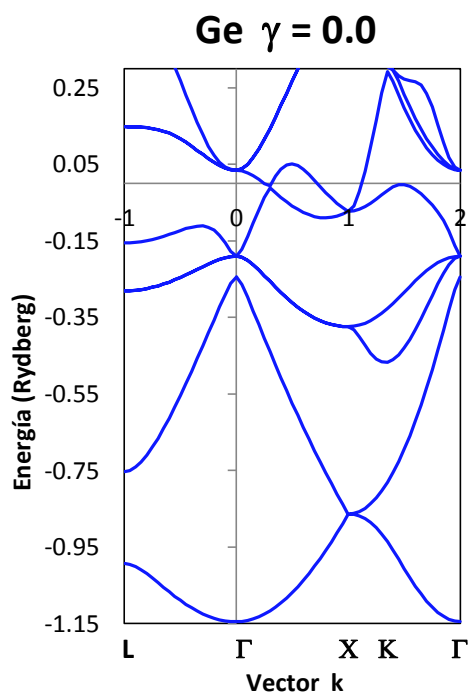
Parámetro $\gamma$	Parámetros Potenciales	Esfera vacía 1			Esfera vacía 2		
		s	p	d	s	p	d
$\gamma = 0.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.012	1.256	3.044	0.886	3.529	7.244
	$Q_{\mu}$	0.404	0.093	0.039	0.402	0.092	0.039
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.012	1.256	3.044	0.886	3.529	7.244
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.195	0.187	0.183	0.391	0.380	0.375
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.279	0.226	0.137	0.139	0.098	0.077
$\gamma = 0.4$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	-0.025	1.254	3.050	0.628	3.288	7.016
	$Q_{\mu}$	0.402	0.092	0.039	0.401	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	-0.025	1.254	3.050	0.628	3.288	7.016
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.187	0.182	0.180	0.380	0.373	0.370
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.292	0.209	0.161	0.144	0.100	0.128
$\gamma = 0.8$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.028	1.320	3.125	0.464	3.143	6.883
	$Q_{\mu}$	0.400	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.028	1.320	3.125	0.464	3.143	6.883
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.179	0.178	0.177	0.369	0.367	0.365
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.305	0.214	0.162	0.148	0.106	0.077
$\gamma = 1.0$	$\varepsilon_{\mu}$ (Ry)	0.433	1.731	3.540	0.896	3.584	7.331
	$Q_{\mu}$	0.399	0.091	0.038	0.399	0.091	0.038
	$C_{\mu}$ (Ry)	0.433	1.731	3.540	0.896	3.584	7.331
	$\Delta_{\mu}$ (Ry)	0.175	0.175	0.175	0.363	0.363	0.363
	$p_{\mu}$ (Ry <sup>-2</sup> )	0.311	0.212	0.162	0.150	0.102	0.078

### 6.3 La Estructura de las Bandas de Energía

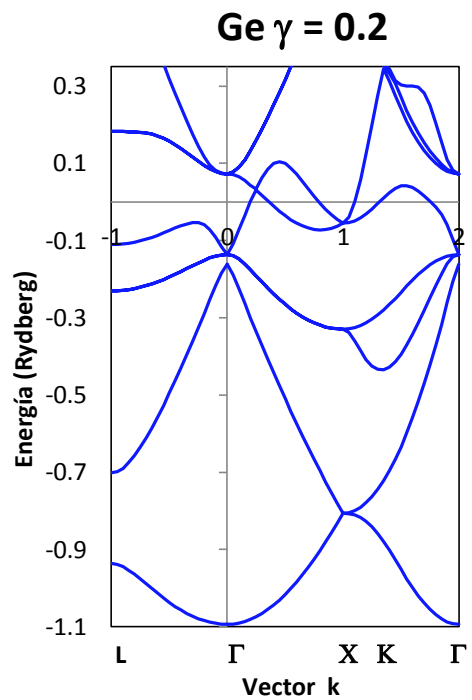
El programa LMTOBAND.FOR usa como datos de entrada los parámetros potenciales LMTO  $\epsilon_{\mu,i}$ ;  $C_{\mu,i}$ ;  $\Delta_{\mu,i}$ ;  $Q_{\mu,i}$ ;  $P_{\mu,i}$ , resuelve la ecuación de Kohn-Sham del sólido en el espacio recíproco y calcula los auto-valores de energía  $\epsilon = \epsilon(\vec{k})$  en función del vector de onda o momento cristalino. Estos auto-valores de energía calculados para las direcciones cristalográficas  $\Gamma - L$ ,  $\Gamma - X$  y  $\Gamma - K$  de alta simetría y conforman la estructura de las bandas de energía para el sólido cristalino.

#### 6.3.1 Las bandas de energía del Germanio (Ge)

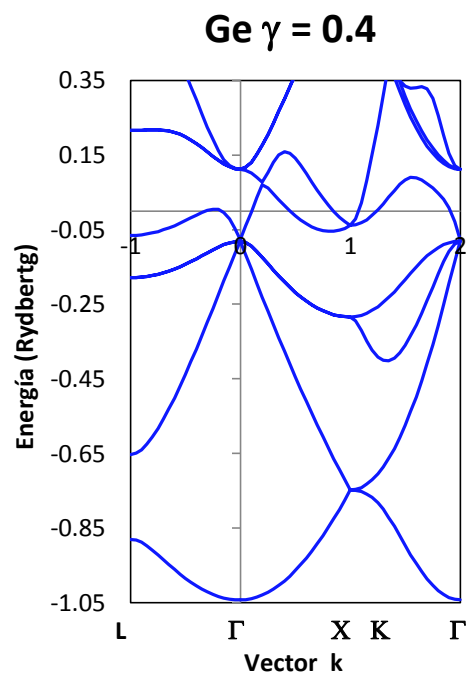
La estructura de las bandas de energía, calculadas para  $\gamma = 0.0$  y para  $\gamma = 0.2$ , muestran al tope de la banda de valencia coincidiendo con el fondo de la banda de conducción, de manera que no se observa el gap de energía prohibida en la estructura de las bandas. Las bandas calculadas con  $\gamma = 0.4$ , para una menor transferencia de carga a las esferas vacías de la red cristalina, muestran cambios cerca de la banda de valencia y la banda de conducción, Gráfica N° 6.17. Los resultados con  $\gamma = 0.47$ , muestran unas bandas con gap indirecto, la brecha entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción es de 0.028 Ry, que corresponde a 0.38 eV, cercano a lo reportado por Hollins [Ref.43] ó Bagayoko [Ref.49]. En la estructura de bandas que fueron calculadas con  $\gamma = 0.6$  y para  $\gamma = 0.8$  este gap de energía desaparece; pero la estructura de bandas calculadas con  $\gamma = 1.0$  resultó con un gap directo de energía, de 0.079 Ry ó 1.07 eV.



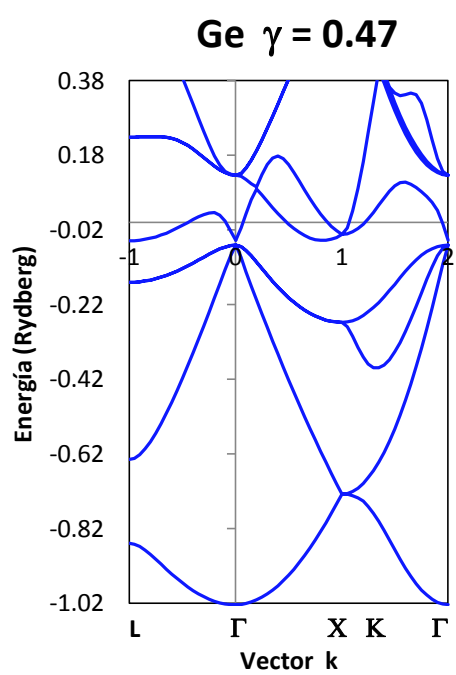
Gráfica N° 6.15: Bandas de energía, Ge



Gráfica N° 6.16: Bandas de energía, Ge

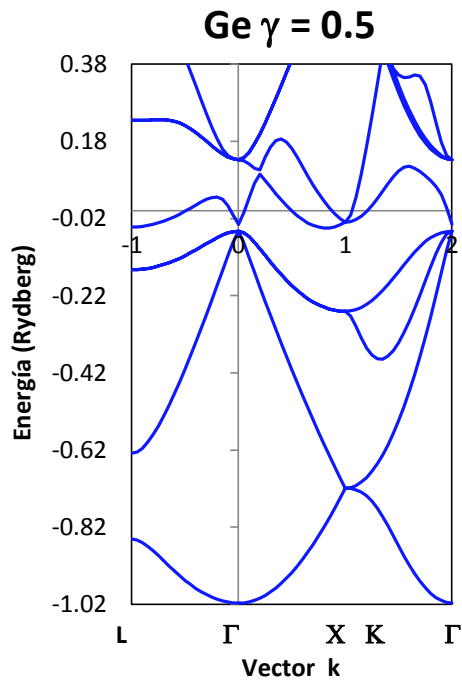


Gráfica N° 6.17: Bandas de energía, Ge

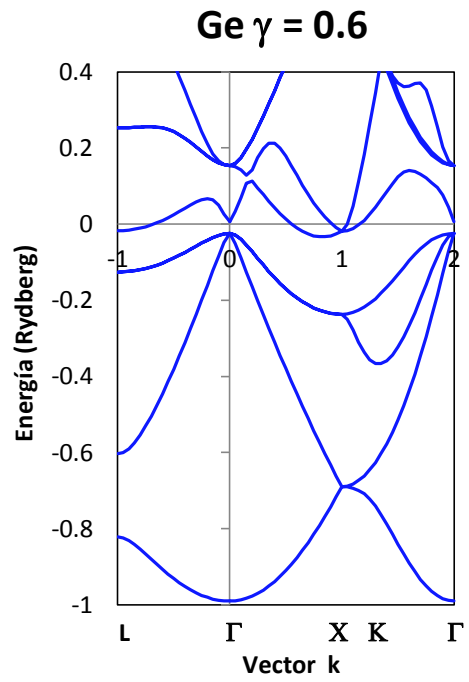


Gráfica N° 6.18: Bandas de energía, Ge

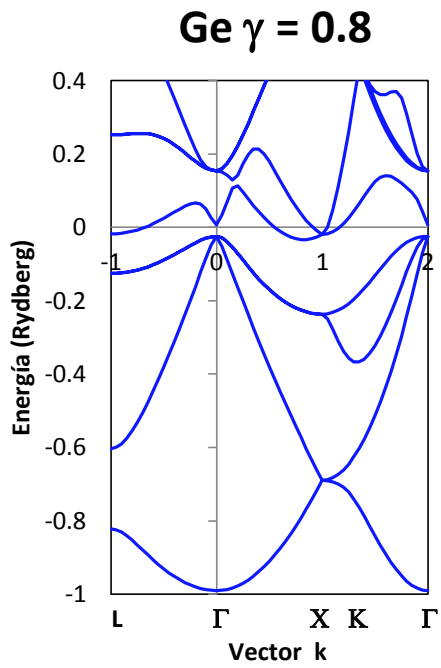




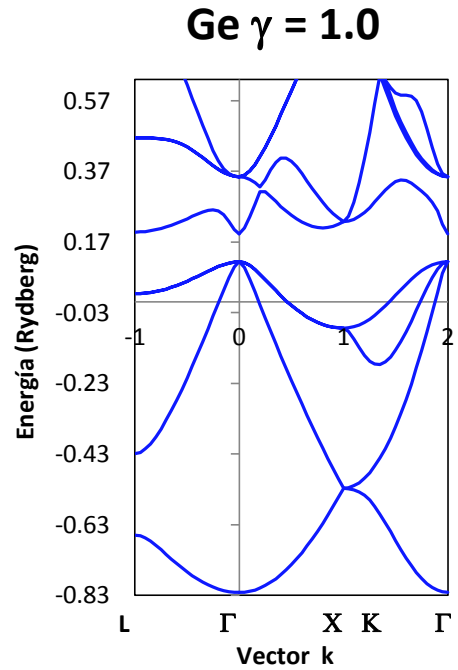
Gráfica N° 6.19: Bandas de energía, Ge



Gráfica N° 6.20: Bandas de energía, Ge



Gráfica N° 6.21: Bandas de energía, Ge

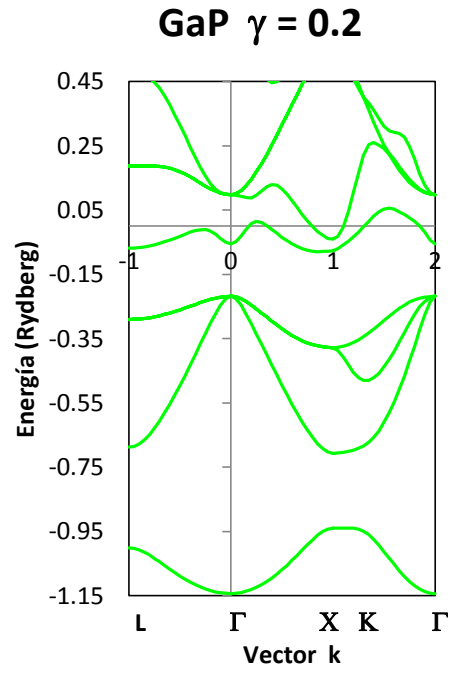
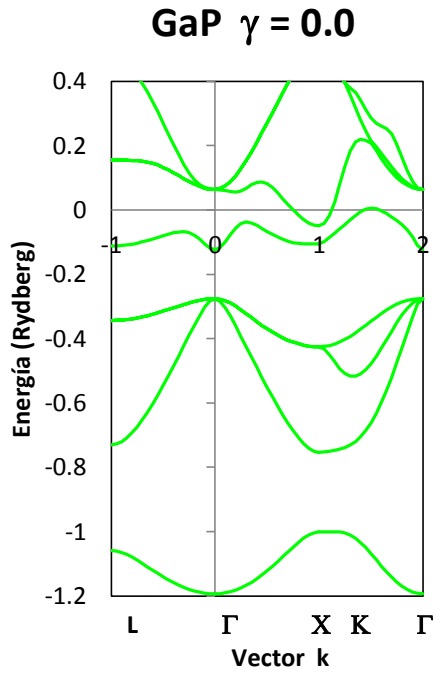


Gráfica N° 6.22: Bandas de energía, Ge

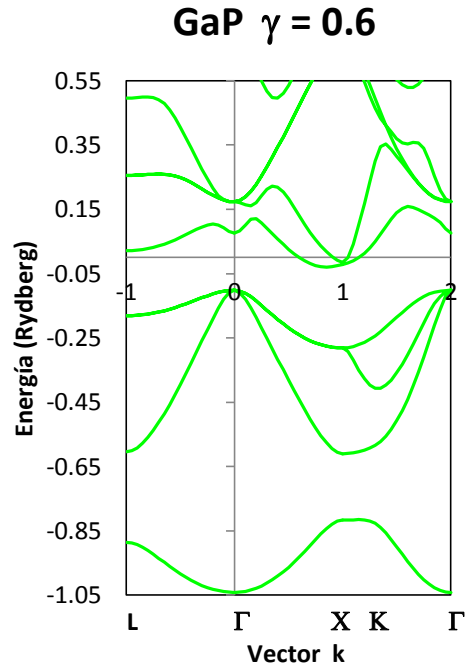
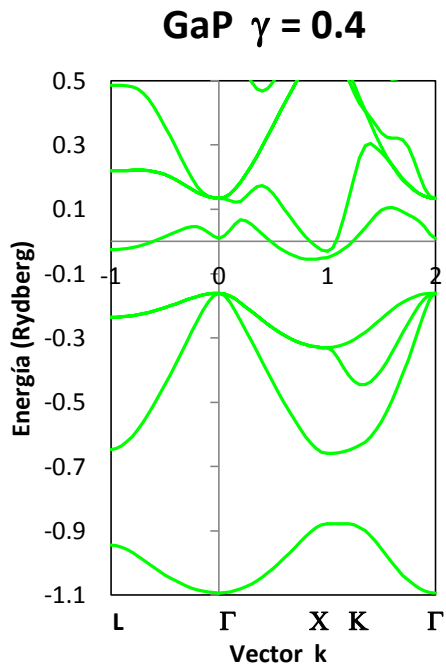
### 6.3.2 Las Bandas de Energía del Galio-Fosforo

En este sistema ideal de GaP, las bandas de energía que fueron calculadas con  $\gamma = 0.0$  resultaron con el perfil adecuado; la estructura de bandas muestran que entre el tope de la banda de valencia (punto  $\Gamma_{15}$ ) y el fondo de la banda de conducción (punto  $\Gamma_1$ ), existe una brecha (gap) directa de energía prohibida cuya magnitud es de 0.152 Ry ó 2.068 eV, ver la Gráfica N° 6.23 de la página siguiente, comparable a lo reportado por Bagayoko [43] ó Wang [48]. Sin embargo los resultados calculados con otros valores de  $\gamma$  muestran cambios en la estructura de las bandas de energía, pues la estructura de bandas calculada con  $\gamma = 0.2$  resultó con una brecha (gap) indirecta de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia (punto  $\Gamma_{15}$ ) y el fondo de la banda de conducción (punto  $X_1$ ), gap con magnitud de 0.139 Ry ó 1.891 eV.

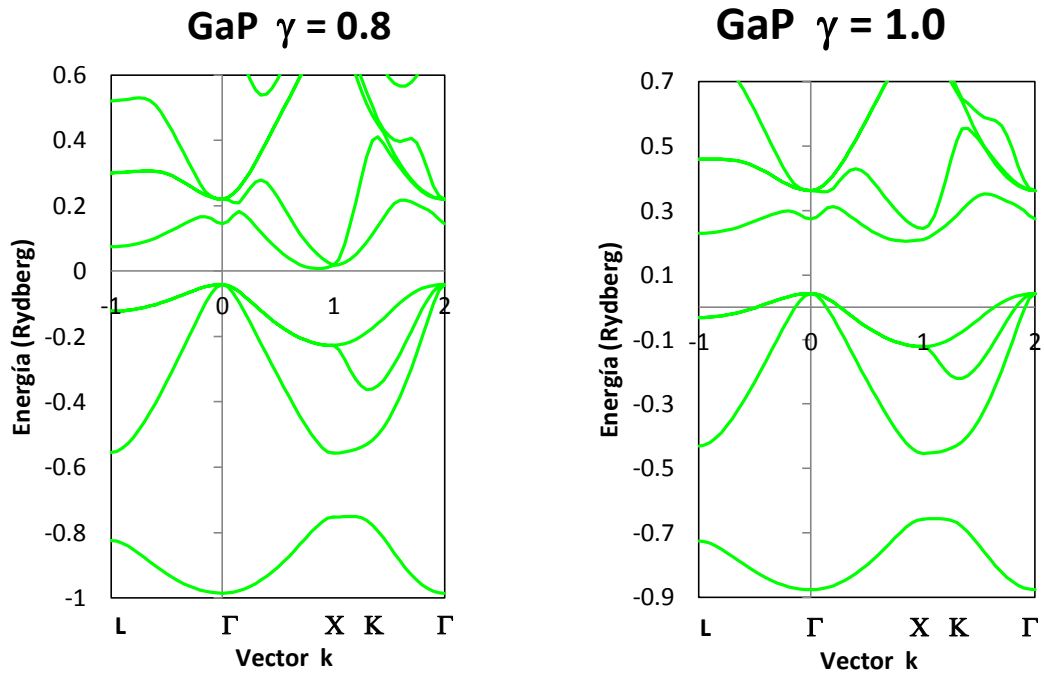
La estructura de las bandas de energía calculadas con los valores de  $\gamma = 0.4$ ;  $\gamma = 0.6$  y  $\gamma = 0.8$ , han resultado con similar estructura de bandas a lo obtenido en el cálculo con  $\gamma = 0.2$ , pero con una brecha (gap) indirecta de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, en cada caso de menor valor al anterior. Sin embargo esto cambia, las bandas de energía calculadas con  $\gamma = 1.0$ , resultó con una estructura de bandas con brecha (gap) indirecta de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, con un gap de 0.162 Ry ó 2.211 eV de magnitud.



Gráfica N° 6.23: Bandas de energía GaP      Gráfica N° 6.24: Bandas de energía, GaP



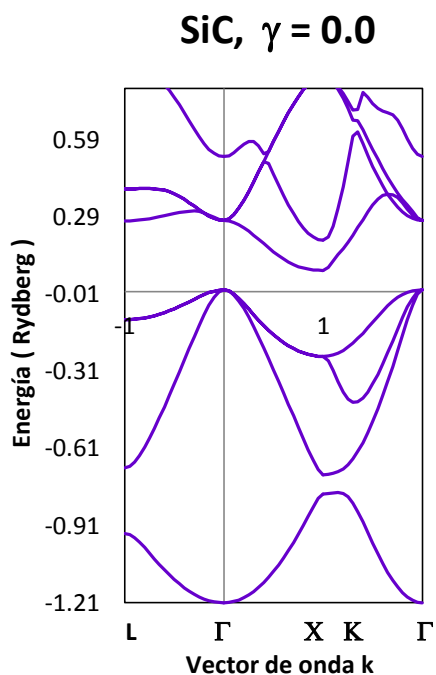
Gráfica N° 6.25: Bandas de energía, GaP      Gráfica N° 6.26: Bandas de energía, GaP



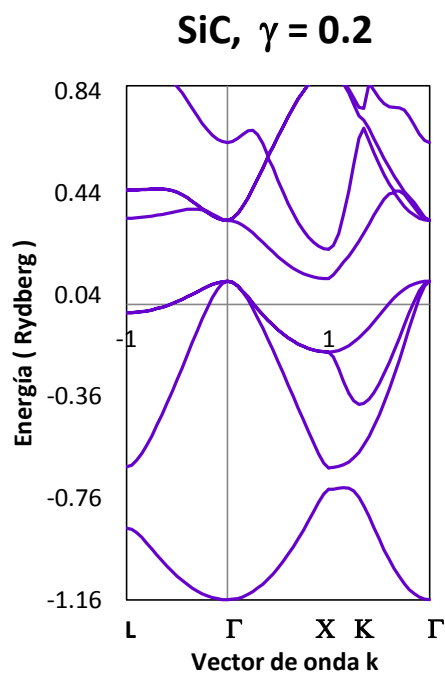
Gráfica N° 6.27: Bandas de energía, GaP      Gráfica N° 6.28: Bandas de energía, GaP

### 6.3.3 Las Bandas de Energía del Silicio-Carbón

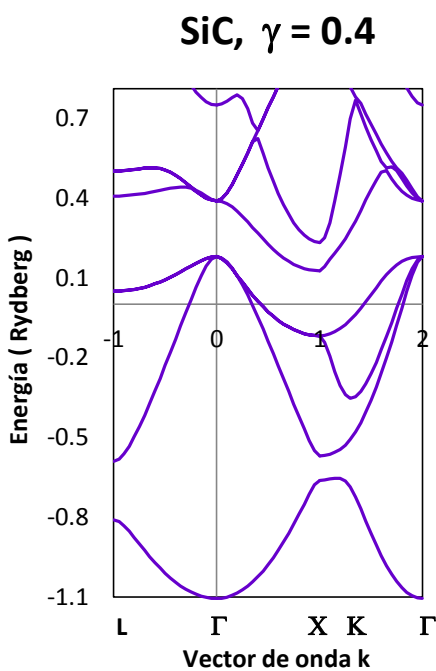
El perfil de las bandas de energía para SiC, calculadas con  $\gamma = 0.0$  resultaron con una estructura de bandas con una brecha (*gap*) de energía prohibida indirecta entre el tope de la banda de valencia (punto  $\Gamma_{15}$ ) y el fondo de la banda de conducción (punto  $X_1$ ) cuya magnitud es de 0.075 Ry ó 1.026 eV un 50% de lo reportado por Arabshahi [50], Gráfica N° 6.29 de la página siguiente. Los resultados calculados con otros valores de  $\gamma$ , presentan cambios en las bandas de energía, pues la estructura de las bandas calculada con  $\gamma = 0.2$ , resultó con una brecha (*gap*) indirecta de energía prohibida de 0.010 Ry ó de 0.139 eV entre el tope (punto  $\Gamma_{15}$ ) de la banda de valencia y el fondo (punto  $X_1$ ) de la banda de conducción. En la estructura de bandas calculadas para los otros valores  $\gamma$ , no resultaron con gap de energía.



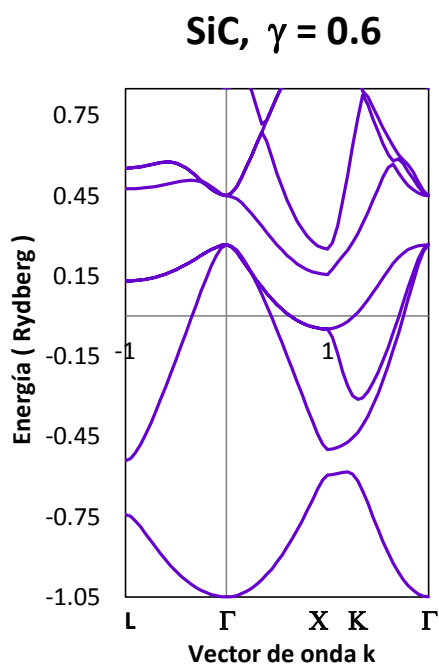
Gráfica N° 6.29: Bandas de energía, SiC



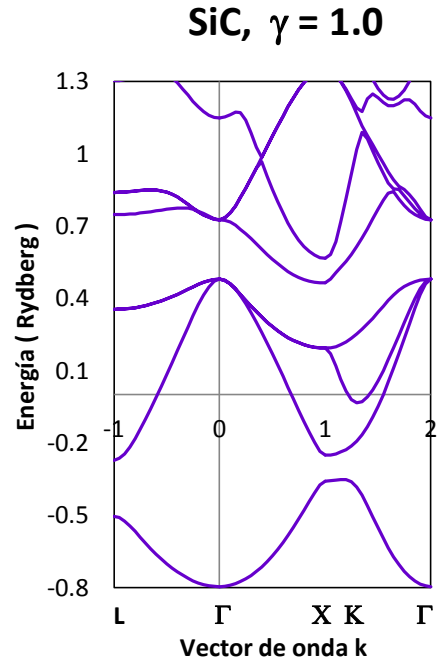
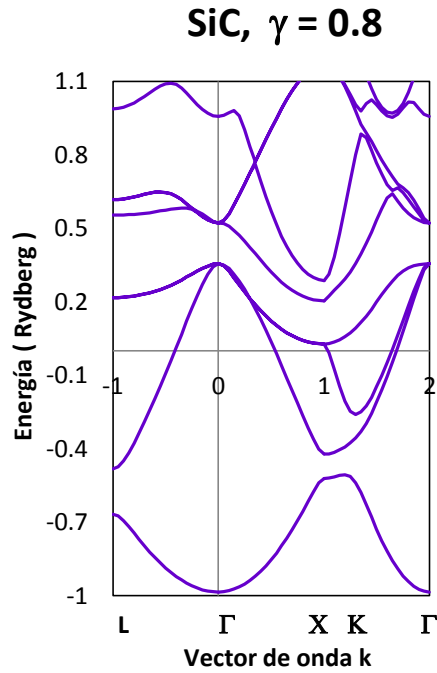
Gráfica N° 6.30: Bandas de energía, SiC



Gráfica N° 6.31: Bandas de energía, SiC



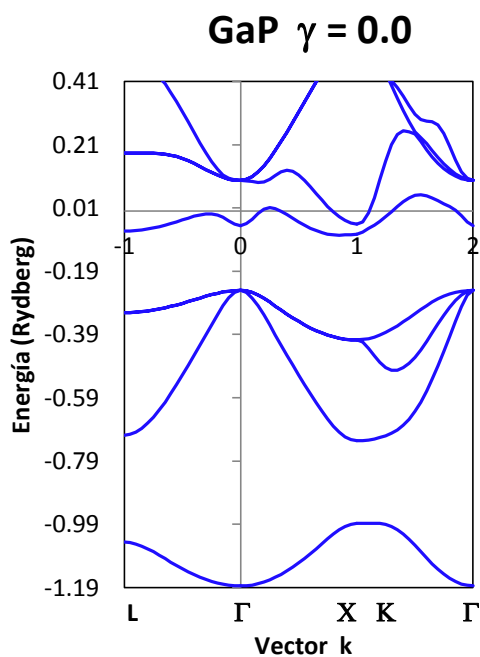
Gráfica N° 6.32: Bandas de energía, SiC



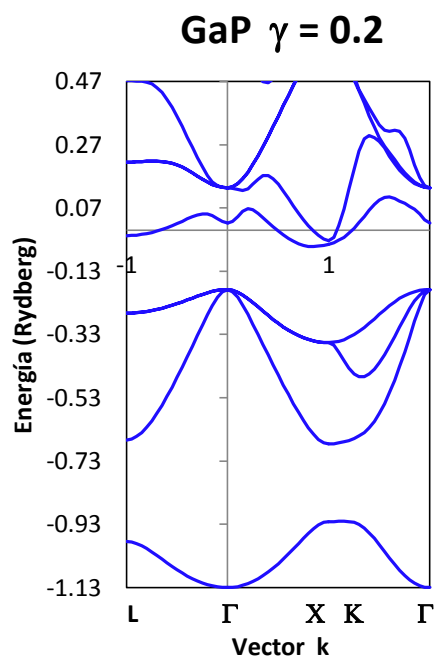
Gráfica N° 6.33: Bandas de energía, SiC      Gráfica N° 6.34: Bandas de energía, SiC

#### 6.3.4 Las Bandas Energía del GaP y SiC, Modelo Cristal Binario

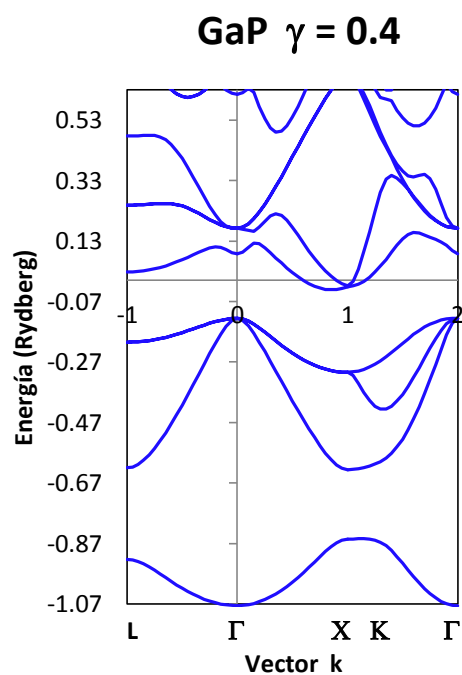
Para este modelo la estructura de las bandas de energía del Galio-Fósforo calculadas con  $\gamma = 0.0$ , resultaron con una energía prohibida indirecta entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, con brecha (gap) de 0.174 Ry ó 2.372 eV cercano a lo reportado por Zhao [36] y Andrew [37]. La estructura de bandas de energía calculadas para el caso de  $\gamma = 0.2$ , muestran una brecha de energía prohibida (gap) de 0.136Ry o 1.485eV. Esta brecha de energía prohibida disminuye en la estructura de las bandas calculadas para los otros valores del parámetro  $\gamma$ , este gap: es de 0.094Ry o 1.282eV para  $\gamma = 0.4$ ; es de 0.054Ry o 0.733eV para  $\gamma = 0.6$ ; es de 0.024Ry o 0.322eV para  $\gamma = 0.8$ ; es de 0.146Ry o 1.985eV para  $\gamma = 1.0$ .



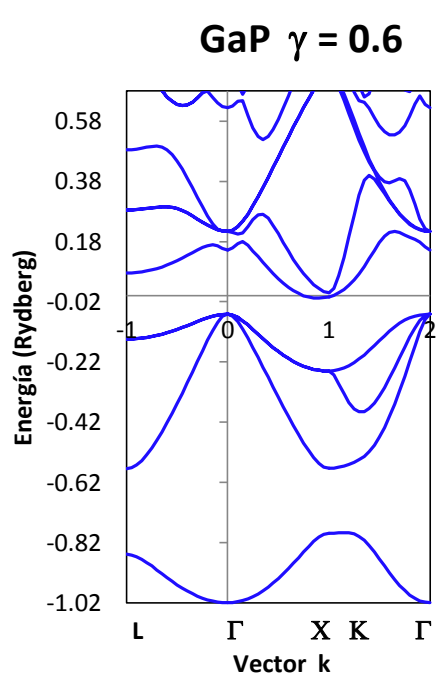
Gráfica N° 6.35: Bandas de energía, GaP



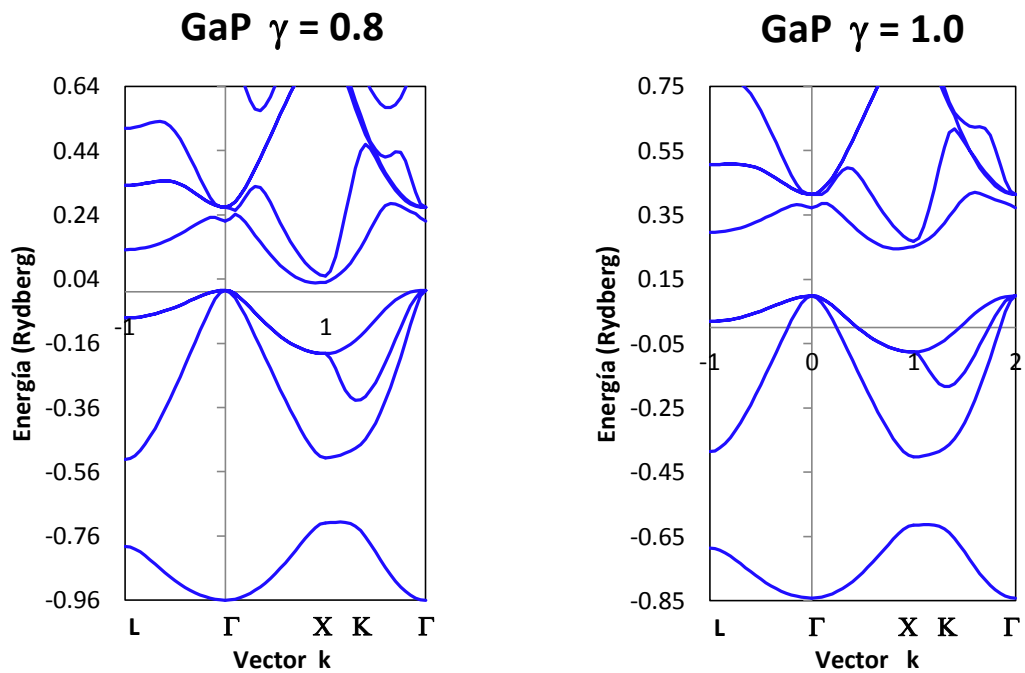
Gráfica N° 6.36: Bandas de energía, GaP



Gráfica N° 6.37: Bandas de energía, GaP



Gráfica N° 6.38: Bandas de energía, GaP

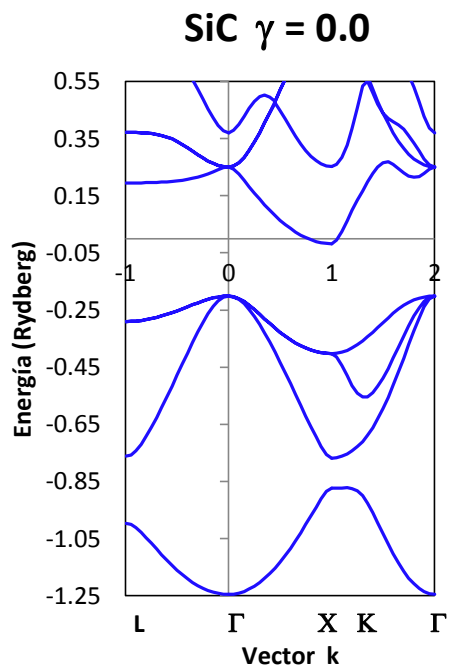


Gráfica N° 6.39: Bandas de energía, GaP      Gráfica N° 6.40: Bandas de energía, GaP

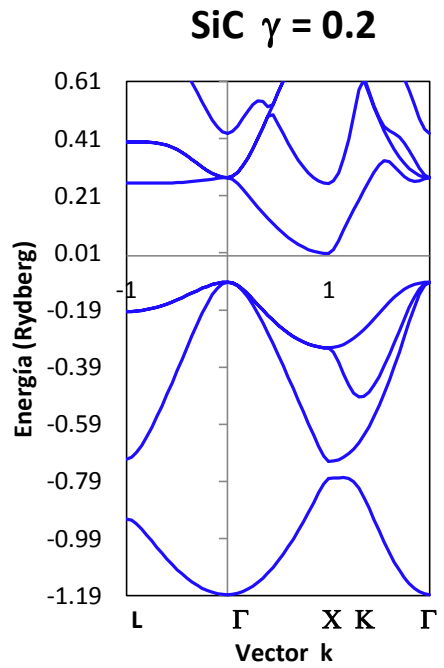
Para el caso del cristal binario de silicio-carbón SiC, la estructura de las bandas de energía, calculadas con  $\gamma = 0.0$ , resultó con una brecha indirecta de energía prohibida (gap) entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción como se aprecia en la Gráfica N° 6.41, el ancho de la banda prohibida es de 0.176 Ry ó de 2.394 eV, comparable a lo reportado por G. L. Zhao [36].

El cálculo de la estructura de bandas con  $\gamma = 0.2$ , resultó con una brecha prohibida de energía (gap) de 0.099 Ry ó 1.352 eV. En la estructura de las bandas de energía calculada con  $\gamma = 0.4$  resultó con una energía prohibida de 0.024 Ry ó 0.328 eV y es de valor nulo en la estructura de las bandas calculadas con  $\gamma = 0.6$  y con  $\gamma = 0.8$ ; pero los resultados con  $\gamma = 1.0$  el gap es de 0.126 Ry ó 1.709 eV.

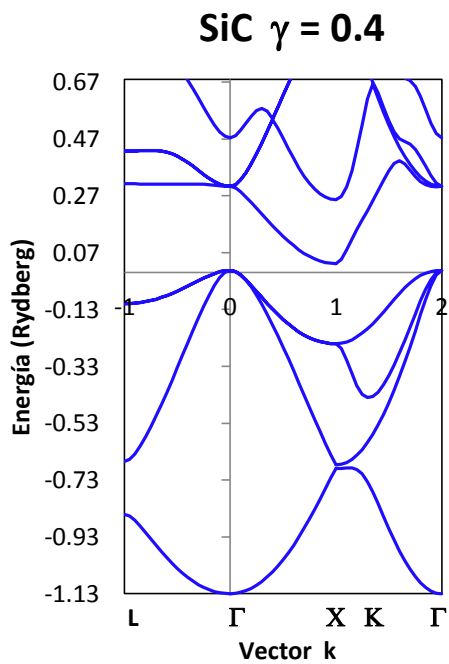




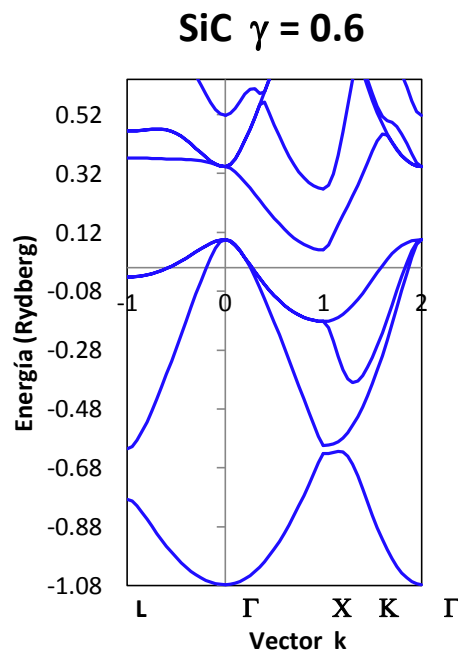
Gráfica N° 6.41: Bandas de energía, SiC



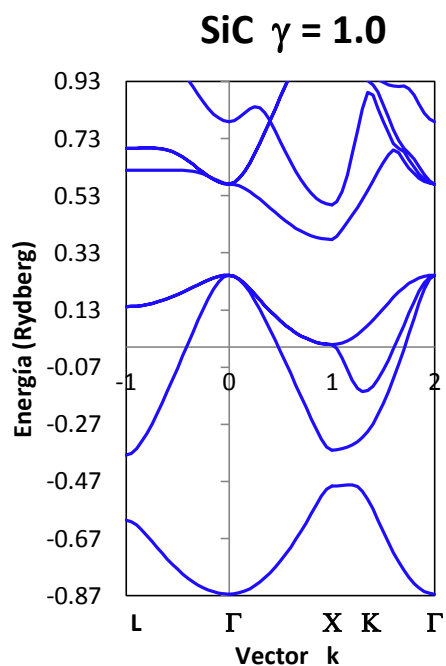
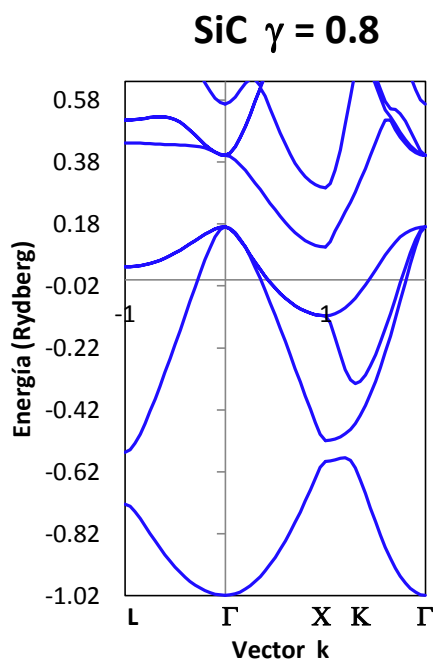
Gráfica N° 6.42: Bandas de energía, SiC



Gráfica N° 6.43: Bandas de energía, SiC



Gráfica N° 6.44: Bandas de energía, SiC



Gráfica N° 6.45: Bandas de energía, SiC

Gráfica N° 6.46: Bandas de energía, SiC

Tabla N° 6.10: Auto-valores de energía (en unidades Ry) de la estructura de bandas, calculadas en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ , X y L, obtenidas con  $\gamma = 0.0$ .

Compuesto	$\Gamma(000)$	X(010)	L(111)
GaP	-1.1850	-0.9875	-1.0468
	-0.2507	-0.7260	-0.7081
	-0.0457	-0.0733	-0.3209
	0.0967	-0.0417	-0.0632
SiC	-1.2451	-0.8742	-0.9969
	-0.1980	-0.7683	-0.7621
	0.2505	-0.4025	-0.2904
	0.3702	-0.0220	0.1946

La Tabla N° 6.10 muestra los auto valores de energía de las bandas de valencia y de conducción en los puntos de alta simetría  $\Gamma$ , X y L del estado fundamental ( $T = 0K$ ) del GaP y SiC, todos calculados para el caso del cristal binario con  $\gamma = 0.0$ . La Tabla N° 6.11 muestra los valores de la energía prohibida directa  $E_o$  e indirecta  $E_g$  en la estructura de las bandas de energía.

Tabla N° 6.11: Valores de la energía prohibida (gap) directa  $E_o$  e indirecta  $E_g$ .

Material	Puntos	$E_{gap}(Ry)$	$E_{gap}(eV)$	$E_{teoric}(eV)$	$E_{exp}(eV)$
GaP	$E_g(\Gamma_{15} - \Delta_1)$	0.1744	2.372	$2.35^a$	$2.38^a$
	$E_o(\Gamma_{15} - L_1)$	0.1875	2.550	$2.43^a$	$2.72^a$
	$E_o(\Gamma_{15} - \Gamma_1)$	0.2107	2.859	$2.89^a$	$2.88^a$
SiC	$E_g(\Gamma_{15} - X_1)$	0.176	2.394	$2.24^b$	$2.40^b$
	$E_o(\Gamma_{15} - L_1)$	0.395	5.369	----	----
	$E_o(\Gamma_{15} - \Gamma_1)$	0.450	6.129	----	----

$a$ = Referencia [7];  $b$  = Referencia [36]

## 6.4 La Densidad de Estados - DOS

Con los parámetros potenciales  $\epsilon_{\mu,i}$ ;  $C_{\mu,i}$ ;  $\Delta_{\mu,i}$ ;  $Q_{\mu,i}$ ;  $P_{\mu,i}$  ya calculados y usados como archivo de entrada para el programa LMTODOS.FOR, hecho en lenguaje de programación fortran, se resolvió la ecuación (4.33) de Schrödinger para el sólido cristalino y se calculó la densidad de estados DOS del sistema cristalino en dos etapas. Primero, se efectuó los cálculos de la DOS de Ge, GaP y SiC para el caso de un sólido ideal, modelo en la que se ha considerado a todas las esferas atómicas de la red cristalina de igual tamaño, es decir con igual valor de radio de Wigner-Seitz.

Después, se efectuó el cálculo de la DOS de Ge, GaP y SiC para el caso del cristal binario, modelo en la que se considero a las esferas atómicas y a las esferas vacías de diferente tamaño. Según el tipo de átomo, con su respectivo radio de Wigner-Seitz y para las esferas vacías el tamaño necesario que mantiene la simetría de la red en todo el sólido cristalino.

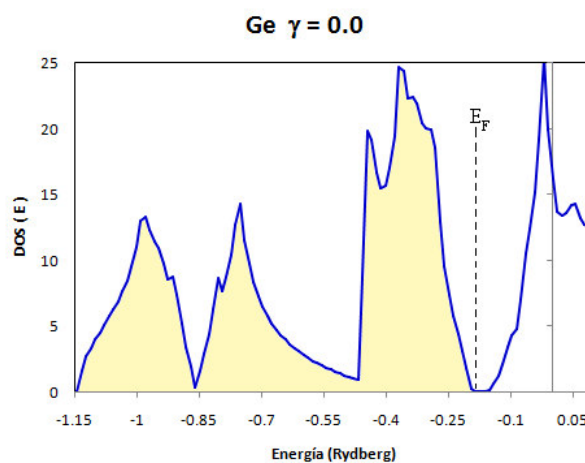
### 6.4.1 Densidad de Estados del Germanio (Ge)

Aquí se muestra la densidad de estados del Ge, calculadas para diferentes valores del parámetro  $\gamma$ . Los resultados para la densidad de estados del Ge calculada con  $\gamma = 0.0$  muestra un perfil con pequeños valores de la DOS entre el tope de estados de valencia y el fondo de estados de conducción, no presenta la brecha de energía prohibida. Esto, también ocurre en la DOS calculada con  $\gamma = 0.2$ , pero con un pequeño desplazamiento de los estados hacia mayores valores de energía.

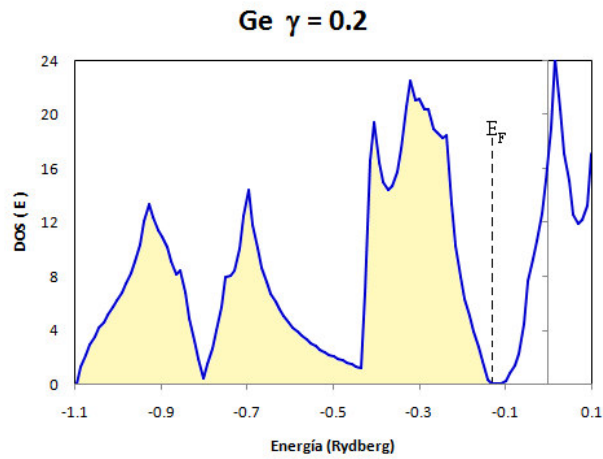
Sin embargo esto cambia en la densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.4$ , los

resultados muestran un perfil de la DOS con una brecha de energía prohibida bien pequeña. Este cambio es mayor en la DOS calculada con  $\gamma = 0.47$ , los resultados muestran un perfil de la DOS con un gap entre el tope de los estados de valencia y el fondo de los estados de conducción. Esta brecha indirecta de energía prohibida (*gap*) obtenida con  $\gamma = 0.47$ , aquí es de 0.028 Ry ó 0.381 eV, como se observa en la Gráfica N° 6.47 de la página 96, cercano a lo reportado por Amrit De [51].

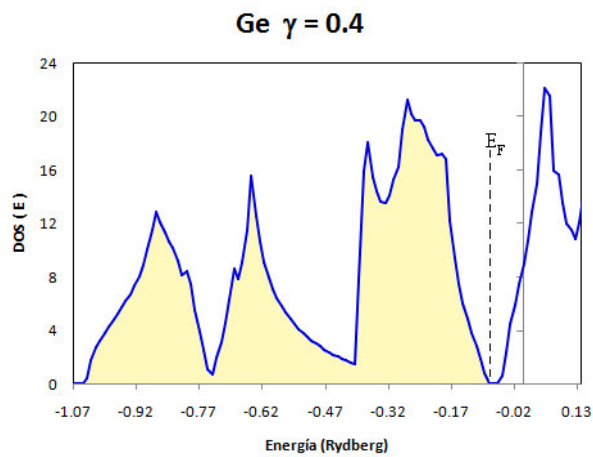
Por otro lado, en los resultados de la densidad de estados calculadas con  $\gamma = 0.6$  y con  $\gamma = 0.8$  muestran un perfil de la DOS con más corrimiento hacia mayores valores de energía y no presentan la brecha de energía prohibida. Sin embargo esto cambia notablemente en la densidad de estados calculadas con  $\gamma = 1.0$ , los resultados muestran un perfil de la DOS con una brecha de energía prohibida de 0.08 Ry ó 1.088 eV, que resulta ser mayor en 41.3% al valor publicado en la literatura.



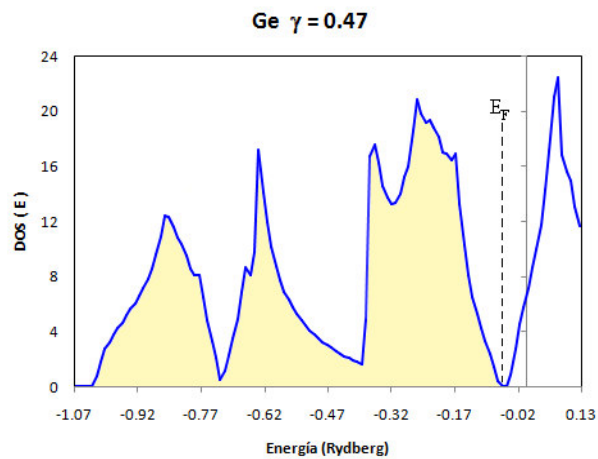
Gráfica N° 6.47: Densidad de estados del Ge calculada para  $\gamma = 0.0$ , una transferencia del 100% de la carga a la red cristalina.



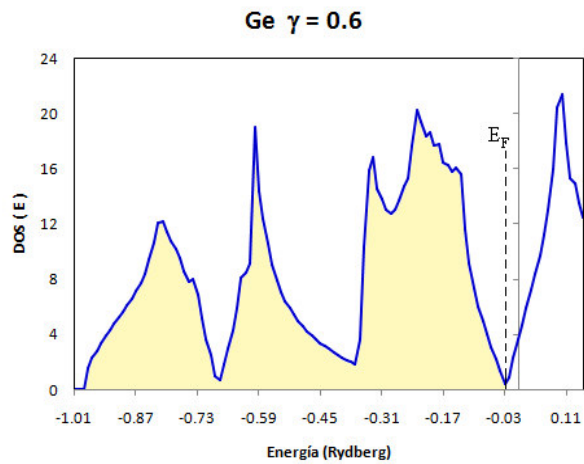
Gráfica N° 6.48: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 0.2$ , una transferencia del 80% de la carga a la red cristalina.



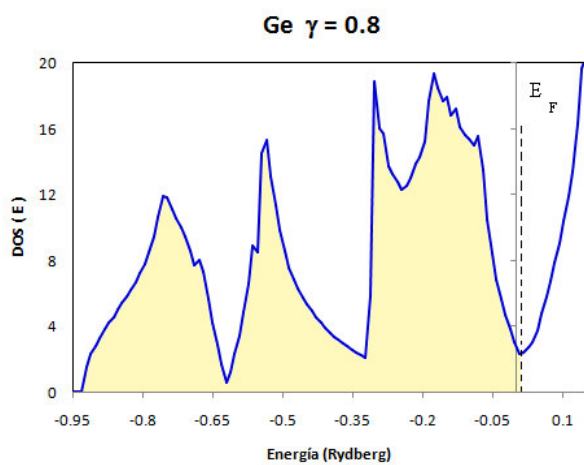
Gráfica N° 6.49: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 0.4$ , una transferencia del 60% de la carga a la red cristalina.



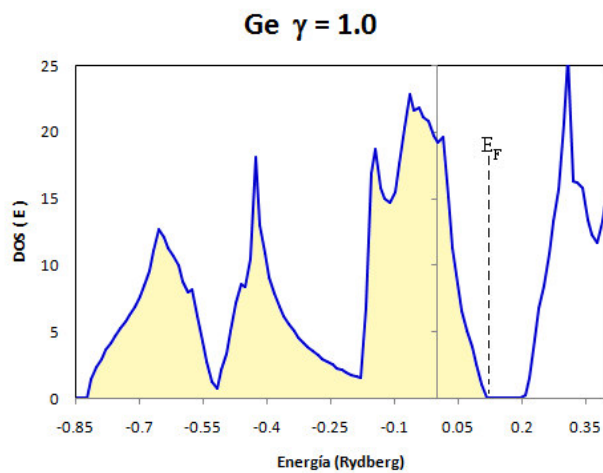
Gráfica N° 6.50: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 0.47$ , una transferencia del 53% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.51: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 0.6$ , una transferencia del 40% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.52: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 0.8$ , una transferencia del 20% de la carga a la red cristalina.



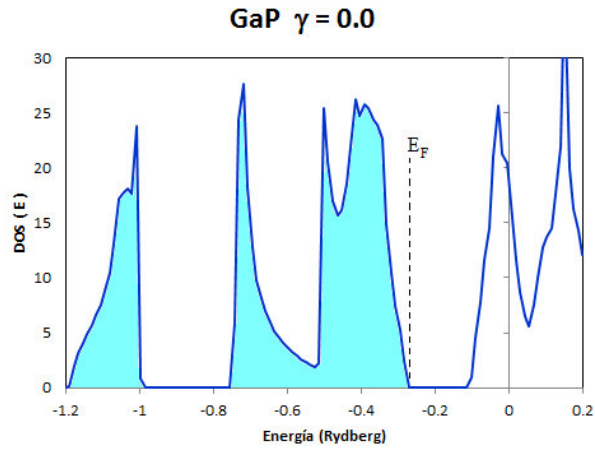
Gráfica N° 6.53: Densidad de estados de germanio calculada para  $\gamma = 1.0$ , una transferencia del 0.0% de la carga a la red cristalina.

#### 6.4.2 Densidad de Estados del Galio-Fosforo (GaP)

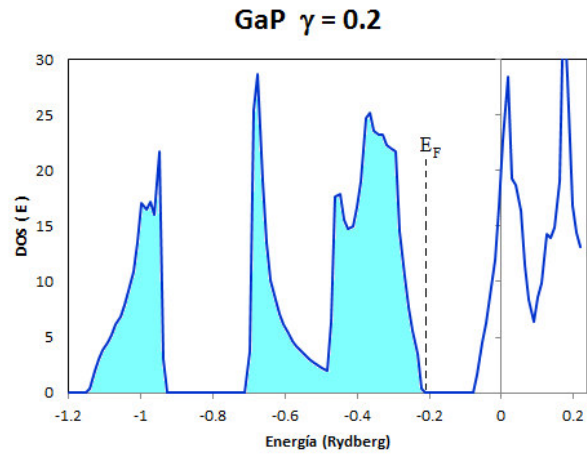
En esta parte se muestra la densidad de estados DOS del GaP calculadas para el caso del sólido ideal, en la que se consideró que todas las esferas atómicas de la red cristalina son de igual tamaño. La densidad de estados DOS calculadas con  $\gamma = 0.0$ , presenta un perfil que tiene una banda de energía prohibida de 0.157 Ry ó 2.139 eV, que difiere en 7.8% de 2.32eV reportado por Y. Wang [7]. En los resultados para la DOS del GaP calculadas con  $\gamma = 0.2$ , existe un ligero desplazamiento del perfil de la densidad de estados, esta DOS presenta una brecha de energía prohibida de 0.119 Ry ó 1.623 eV, de menor valor al obtenido con  $\gamma = 0.0$  tal como se muestra en la Gráfica N° 6.54. Por otro lado, los resultados de la densidad de estados DOS que fueron calculadas con otros valores del parámetro  $\gamma$ , tienen un perfil que muestran una disminución de la brecha (gap) de energía prohibida y acompañado del corrimiento de la DOS hacia mayores valores de energía.

La densidad de estados calculadas con  $\gamma = 0.4$  tiene un gap de 0.094 Ry ó 1.28 eV; el perfil de la DOS calculada con  $\gamma = 0.6$  tiene un menor gap, de 0.068 Ry ó 0.926 eV; mientras que el perfil de la DOS calculada con  $\gamma = 0.8$  tiene un gap más pequeño, de 0.045 Ry ó 0.617 eV. Sin embargo esto cambia, la DOS calculada con  $\gamma = 1.0$ , presenta una brecha de energía prohibida mas grande, el ancho del gap resultó ser de 0.147 Ry ó 2.00 eV, aunque este valor es apreciable resulta ser un 13.8% menor a lo reportado en la literatura, además también se observa un corrimiento de la DOS hacia valores mayor de energía.

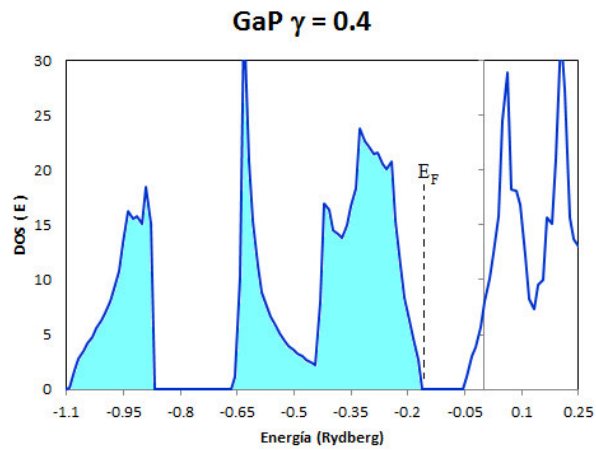




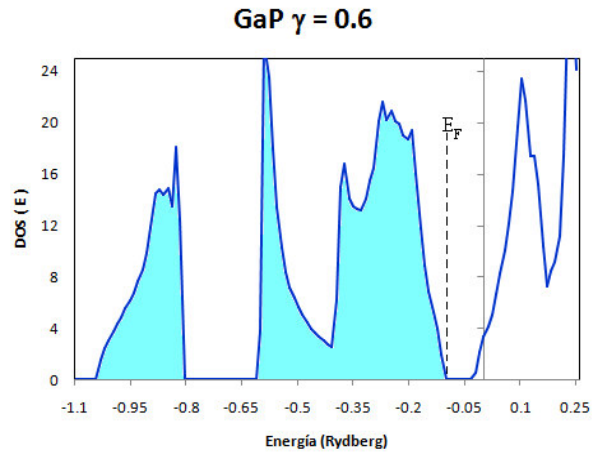
Gráfica N° 6.54: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 0.0$ , una transferencia del 100% de la carga a la red cristalina.



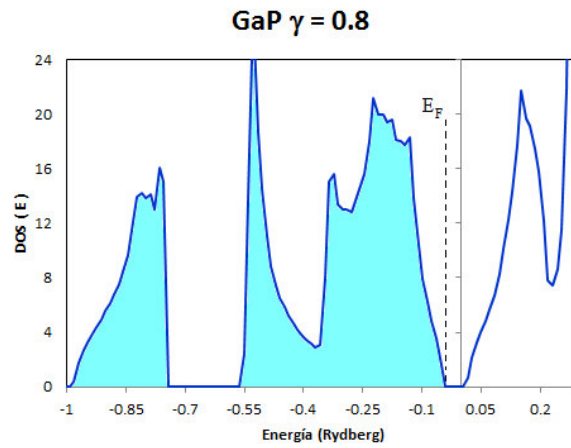
Gráfica N° 6.55: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 0.2$ , una transferencia del 80% de la carga a la red cristalina.



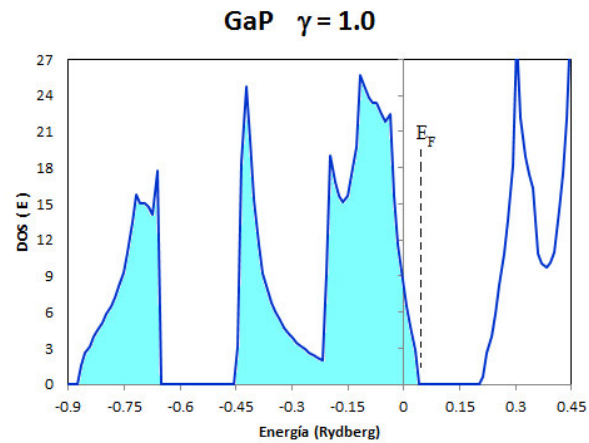
Gráfica N° 6.56: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 0.4$ , una transferencia del 60% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.57: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 0.6$ , una transferencia del 40% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.58: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 0.8$ , una transferencia del 20% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.59: DOS del sólido ideal de GaP calculada con  $\gamma = 1.0$ , una transferencia del 0.0% de la carga a la red cristalina.

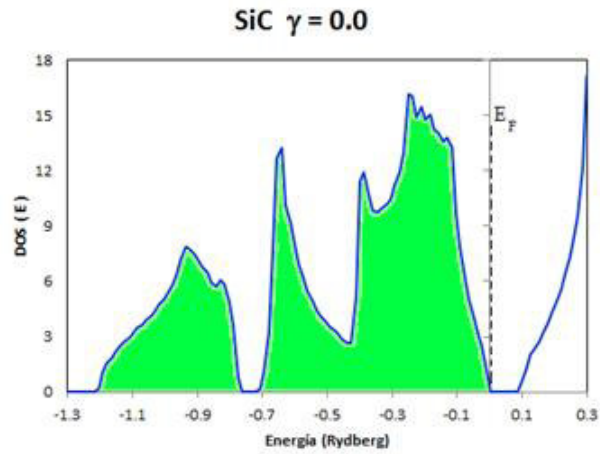
### 6.4.3 Densidad de Estados del Silicio-Carbón (SiC)

La densidad de estados (DOS) de este compuesto de Silicio-Carbón (SiC), aquí fue calculada para el caso del sólido cristalino ideal, en la que todas las esferas atómicas de la red cristalina resultan ser de igual tamaño. La densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.0$ , resultó con un perfil que presenta una brecha (gap) de energía prohibida relativamente pequeña, de 0.067 Ry ó 0.914 eV, que resulta ser un 62% menor al valor reportado por R. Ch. Andrew [37] en 2013.

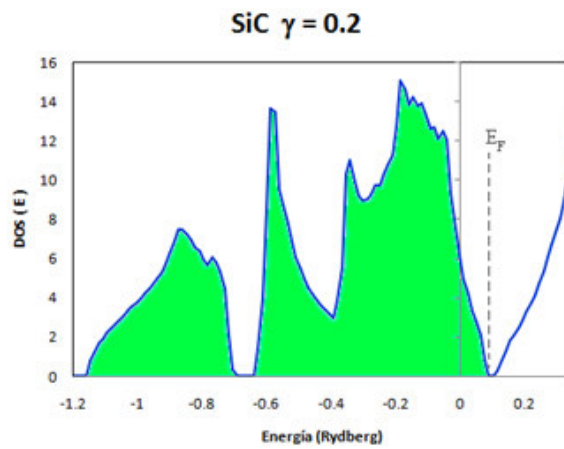
Mientras que la densidad de estados DOS calculada con  $\gamma = 0.2$  resultó con un perfil que experimenta un pequeño corrimiento hacia mayores valores de energía, con una brecha (gap) de energía prohibida mucho menor, de 0.02 Ry ó 0.271 eV, muy pequeña en comparación al gap de la DOS con  $\gamma = 0.0$  ya calculada.

Para una menor transferencia de carga a la red cristalina, el perfil de la densidad de estados DOS no presenta la brecha (gap) de energía prohibida, este desaparece en los resultados de la DOS calculadas con  $\gamma = 0.6$  y con  $\gamma = 0.8$ , tal como se puede apreciar en la Gráfica N°6.63 y en la Gráfica N° 6.64.

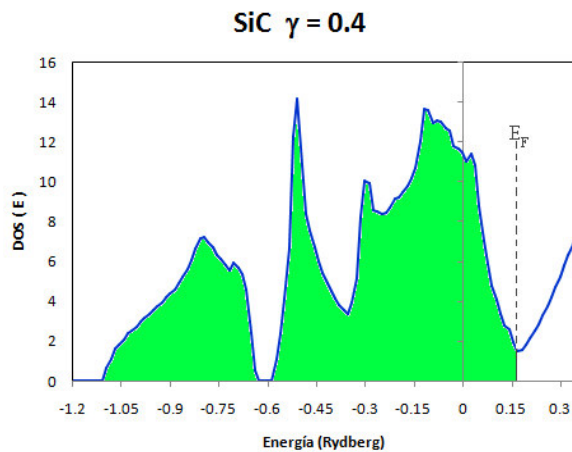
Sin embargo esto comportamiento tiende a cambiar en la DOS calculada para el caso de las esferas vacías sin carga electrónica alguna, que corresponde a la densidad de estados calculada con  $\gamma = 1.0$ , tal como se aprecia en la Gráfica N° 6.65 el perfil de la DOS presenta una energía de Fermi en el punto de estados casi nulos.



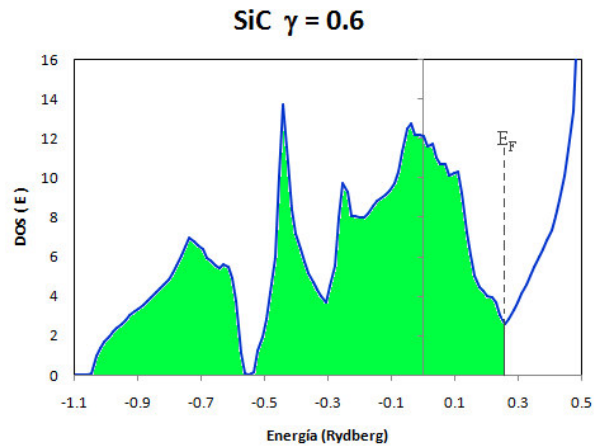
Gráfica N° 6.60: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 0.0$ , una transferencia de 100% de la carga a la red cristalina.



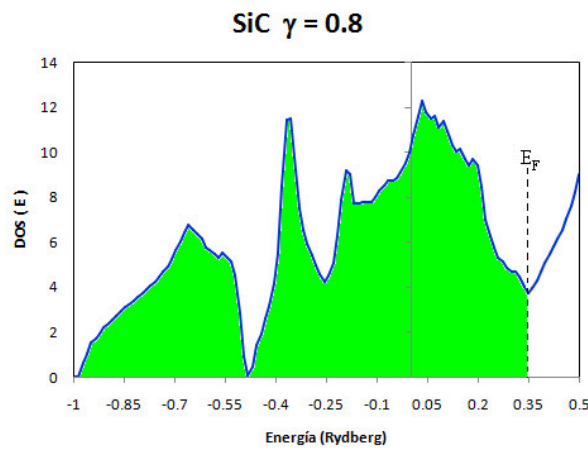
Gráfica N° 6.61: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 0.2$ , una transferencia de 80% de la carga a la red cristalina.



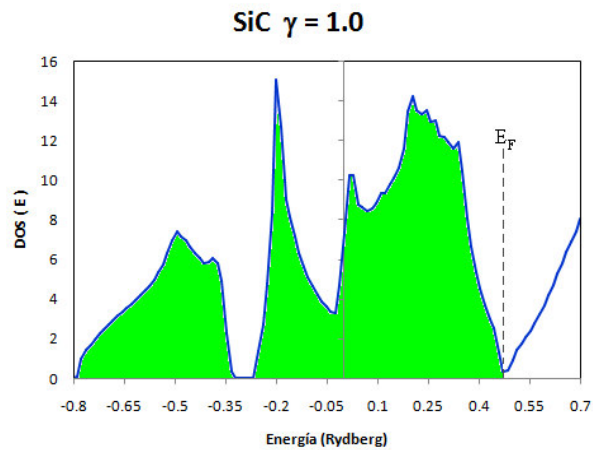
Gráfica N° 6.62: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 0.4$ , una transferencia de 60% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.63: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 0.6$ , una transferencia de 40% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.64: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 0.8$ , una transferencia del 20% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.65: DOS del sólido ideal de SiC calculada para  $\gamma = 1.0$ , una transferencia de 0.0% de la carga a la red cristalina.

#### 6.4.4 Densidad de Estados Modelo Cristal Binario

En esta parte mostramos los resultados de la densidad de estados DOS calculadas para un caso más realista del cristal binario, en la que consideramos a las esferas atómicas y esferas vacías de la red cristalina de diferente tamaño. Puesto que las esferas atómicas tienen diferente radio de Wigner-Seitz, la esfera vacía centrada en  $\vec{R}_4$  se hará de igual tamaño a la esfera atómica centrada en  $\vec{R}_2$  y así mantener la simetría de la red cristalina, la esfera vacía centrada en la posición  $\vec{R}_3$  se hará del tamaño necesario para conservar el volumen de la celda primitiva de la red cristalina.

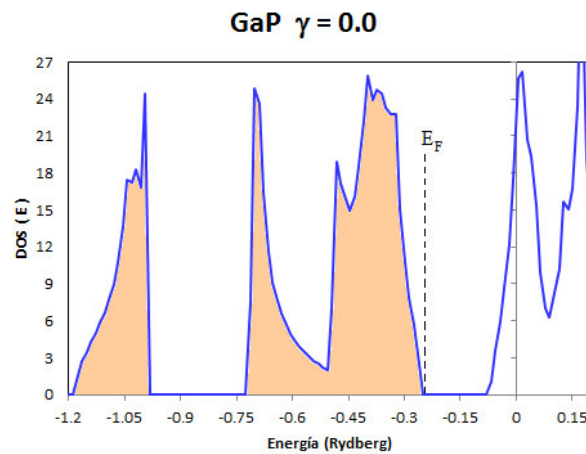
La densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.0$ , resulta con un excelente perfil, característico del GaP y tiene una brecha (gap) de energía prohibida indirecta de 0.1706 Ry ó de 2.32 eV, que prácticamente coincide con el valor reportado por Y. Wang [7]. Los resultados de la densidad de estados DOS calculadas con  $\gamma = 0.2$ , resultó con un perfil que ha experimentado un leve corrimiento hacia mayores valores de energía, además de presentar una brecha de energía prohibida de 0.126 Ry o 1.714 eV tal como se muestra en la Gráfica N° 6.67.

La densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.4$ , mantiene el perfil característico con un ligero corrimiento de la DOS hacia mayores valores de energía y presenta una menor brecha de energía prohibida, de 0.079 Ry ó de 1.07 eV; El perfil de la densidad de estados DOS calculada con  $\gamma = 0.6$  presenta un aumento de estados cerca de 0.58 Ry, esta presentan una brecha de energía prohibida de 0.045 Ry ó de 0.612 eV.

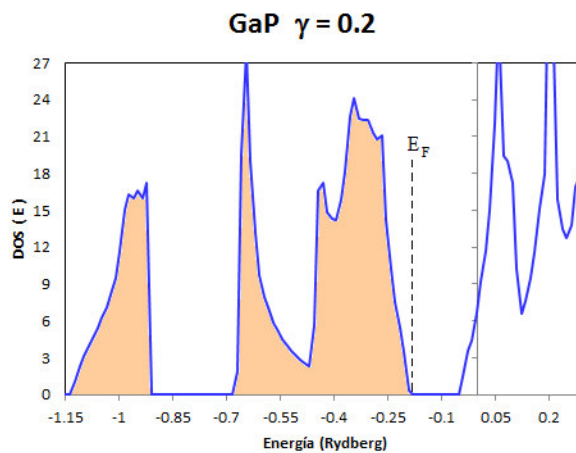
La densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.8$  mantiene el comportamiento del caso

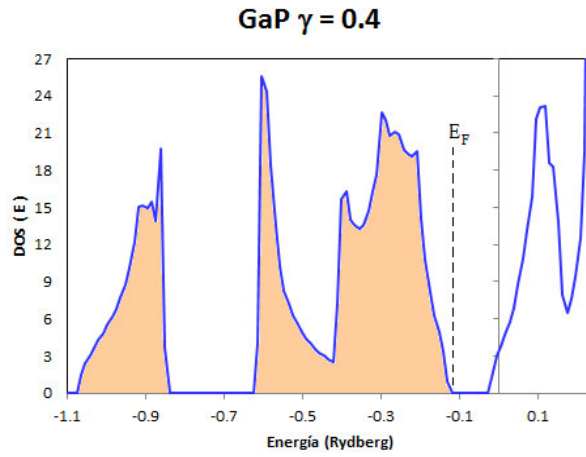
anterior pero presenta una menor brecha de energía prohibida, de 0.021 Ry ó de 0.286 eV tal como se puede ver en la Gráfica N° 6.70. La DOS calculada con  $\gamma = 1.0$  resulta tener un perfil que presenta un gap de 0.141 Ry ó de 1.92 eV.

Gráfica N° 6.66: DOS del GaP para  $\gamma = 0.0$ , una transferencia del 100% de la carga a la red.

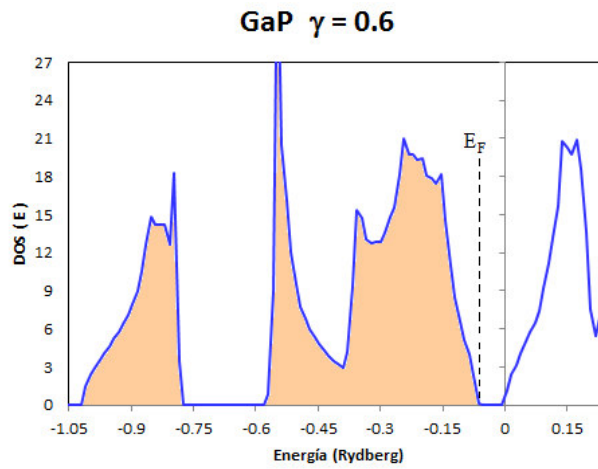


Gráfica N° 6.67: DOS del GaP para  $\gamma = 0.2$ , una transferencia del 80% de la carga a la red.

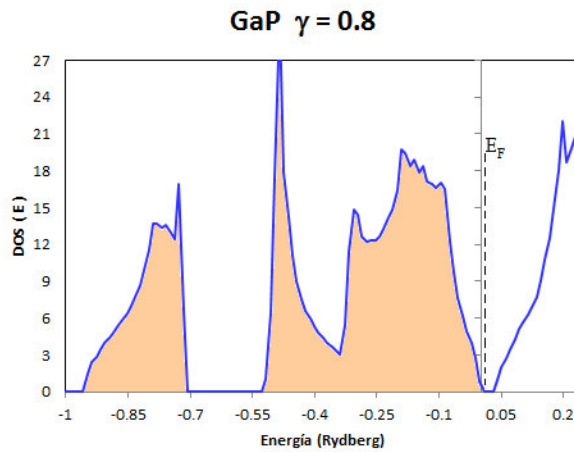




Gráfica N° 6.68: DOS del GaP para  $\gamma = 0.4$ , una transferencia del 60% de la carga a la red.

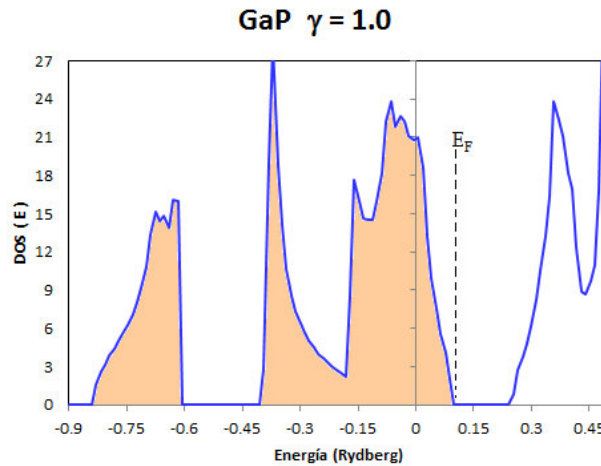


Gráfica N° 6.69: DOS del GaP para  $\gamma = 0.6$ , una transferencia del 40% de la carga a la red.



Gráfica N° 6.70: DOS del GaP calculada para  $\gamma = 0.8$ , una transferencia del 20% de la carga a la red.





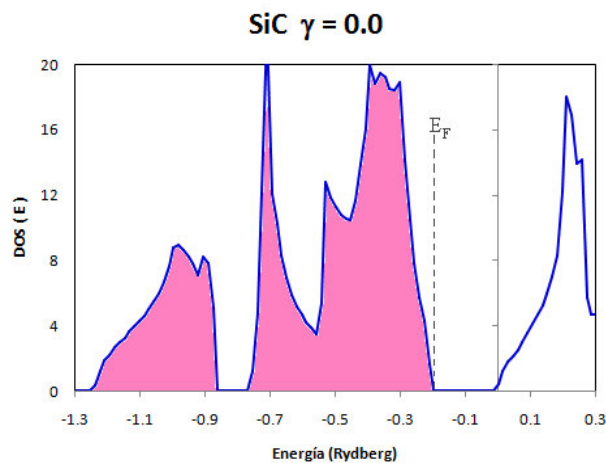
Gráfica N° 6.71: DOS del GaP para  $\gamma = 1.0$ , una transferencia de 0.0% de la carga a la red.

Para el caso del compuesto de SiC también usamos el modelo del cristal binario, usado para el compuesto de GaP. Los cálculos de la densidad de estados DOS obtenidos con  $\gamma = 0.0$ , resultó con un excelente perfil, presentando una brecha indirecta de energía prohibida cuyo ancho es de 0.176 Ry ó de 2.394 eV, que está cercano al valor experimental de 2.4 eV y de acuerdo al valor de 2.24 eV reportado por G. L. Zhao [36].

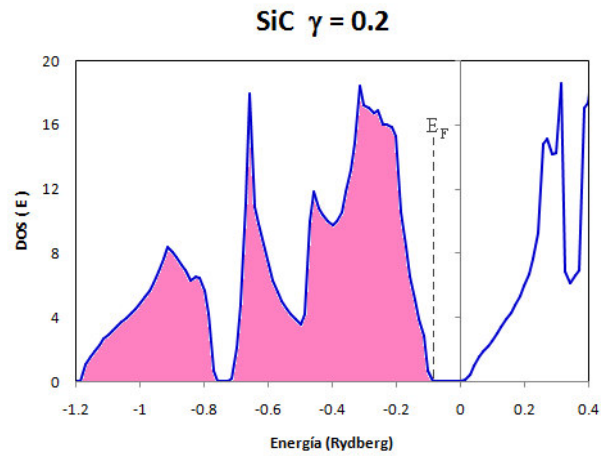
Los resultados de la densidad de estados calculada con  $\gamma = 0.2$ , presenta un perfil similar a la DOS obtenida con  $\gamma = 0.0$ , pero con una menor brecha de energía prohibida cuyo ancho es de 0.10 Ry ó de 1.37 eV, además de presentar un leve corrimiento de los estados hacia mayores valores de energía. La densidad de estados calculadas para el caso de  $\gamma = 0.4$ , como se puede ver en la Gráfica N° 6.74, presenta un mayor desplazamiento de los estados y una brecha de energía prohibida más pequeña, de 0.03 Ry ó de 0.39 eV.

Para los casos en los que el parámetro de transferencia de carga a la red cristalina toma los valores:  $\gamma = 0.6$  y  $\gamma = 0.8$ , los cálculos de la densidad de estados ya no presentan la brecha de energía prohibida, además presenta un mayor desplazamiento de los estados hacia mayores valores de energía, como se puede ver en la Gráfica N° 6.75 y Gráfica N° 6.76.

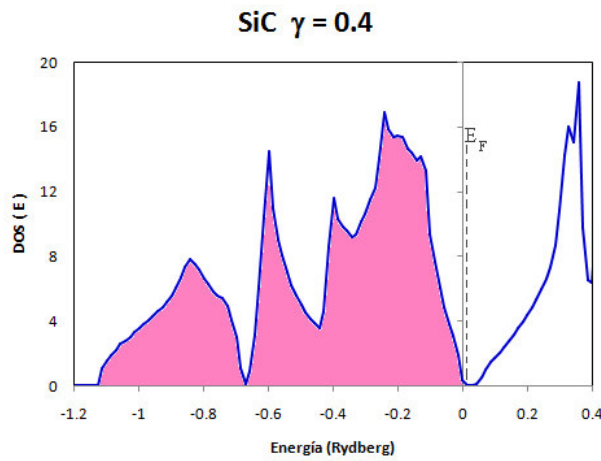
Sin embargo, el cálculo de la densidad de estados  $\gamma = 1.0$  que equivale a las esferas vacías de la red sin carga alguna, presenta un perfil con regiones de estados ocupados separados y una banda de energía prohibida cuyo ancho es de 0.121 Ry ó de 1.65 eV, tal como se puede ver en la Gráfica N° 6.77, los estados de energía se han desplazado hacia mayores valores positivos de energía.



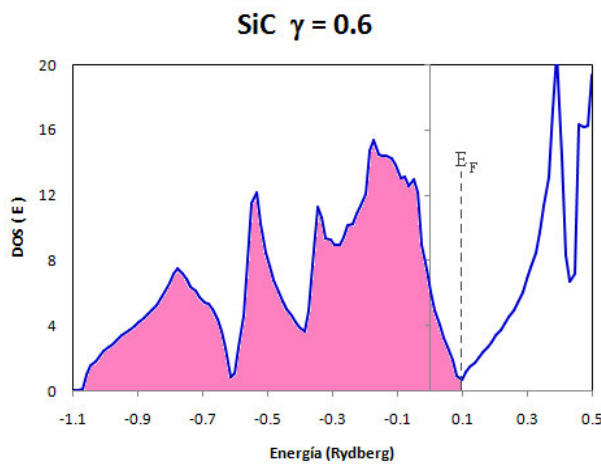
Gráfica N° 6.72: DOS del SiC, para  $\gamma = 0.0$ , una transferencia del 100% de la carga a la red cristalina.



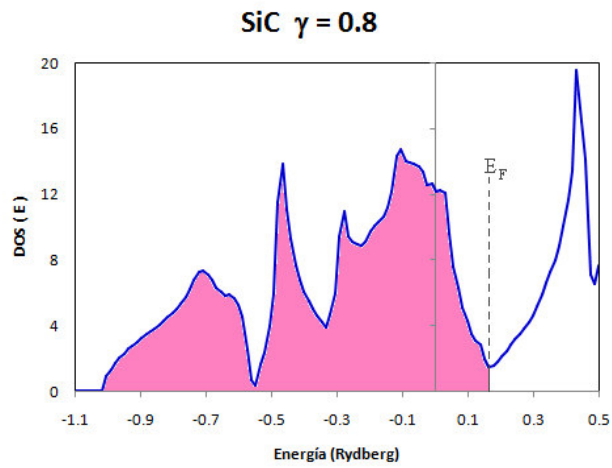
Gráfica N° 6.73: DOS del SiC para  $\gamma = 0.2$ , una transferencia del 80% de la carga a la red cristalina.



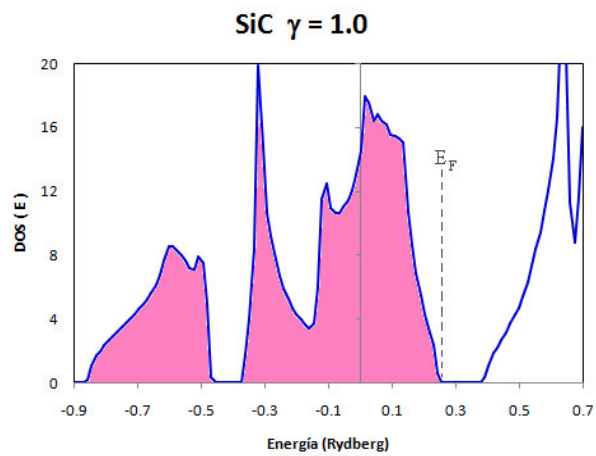
Gráfica N° 6.74: DOS del SiC, para  $\gamma = 0.4$ , una transferencia del 60% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.75: DOS del SiC para  $\gamma = 0.6$ , una transferencia del 40% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.76: DOS del SiC para  $\gamma = 0.8$ , una transferencia del 20% de la carga a la red cristalina.



Gráfica N° 6.77: DOS del SiC para  $\gamma = 1.0$ , una transferencia del 0.0% de la carga a la red cristalina.

## **6.5 Energía Total del Sólido**

La energía total del sólido cristalino descrita por la ecuación (2.28) y discutida en el capítulo 2, se calculó con el programa en lenguaje Fortran: ENERGY.FOR que se ejecuta con un compilador de fortran 90. Este programa usa la densidad de estados DOS para calcular el primer término de la ecuación (2.28) y usa la densidad de carga electrónica del sólido cristalino para efectuar el cálculo de las integrales de Coulomb, las integrales de intercambio y correlación, también efectúa el cálculo de la energía de Fermi y de la energía total del sistema cristalino.

El cálculo de la energía total para el germanio Ge, el Galio-Fósforo GaP y el Silicio-Carbón SiC se efectúa primero para el caso del sólido ideal, en la que el cristal tiene todas sus esferas atómicas de igual tamaño; después para el caso de un cristal binario (más real), con una red cristalina que tiene sus esferas atómicas de diferente tamaño.

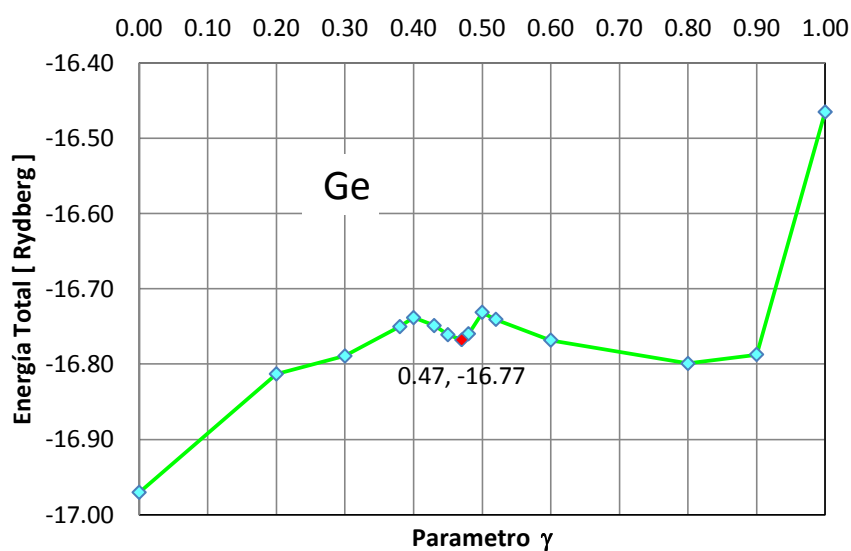
### **6.5.1 Energía Total del Germanio.**

Los resultados obtenidos para la energía total del sólido cristalino de germanio se muestran en la Tabla N° 6.12. Los cálculos de la energía total se efectúan para diferentes valores de  $\gamma$ , esto es para los diferentes casos de la carga electrónica fuera de las esferas atómicas transferidas a las esferas vacías de la red cristalina. Como se puede apreciar en la Tabla N° 6.12, aunque la energía del sólido cristalino es menor para  $\gamma = 0.0$ , los resultados de la densidad de estados no presenta la brecha de energía de prohibida para este caso.

Sin embargo, la energía total calculada entre los valores de  $\gamma = 0.4$  y  $\gamma = 0.5$  una menor transferencia de carga electrónica a las esfera vacías de la red cristalina, presenta un mínimo relativo de valor  $E_T = -16.77$  Ry para la energía total calculada con  $\gamma = 0.47$ , como se aprecia en la Gráfica N° 6.78.

Tabla N° 6.12: Energía Total de Ge LDA

$\gamma$	$E_T$ (Rydberg)	$E_F$ (Rydberg)
0.00	-16.97	-0.18
0.20	-16.81	-0.13
0.30	-16.79	-0.10
0.38	-16.75	-0.08
0.40	-16.74	-0.08
0.43	-16.75	-0.07
0.47	-16.77	-0.06
0.50	-16.73	-0.05
0.60	-16.77	-0.03
0.80	-16.80	0.02
0.90	-16.79	0.05
1.00	-16.47	0.12



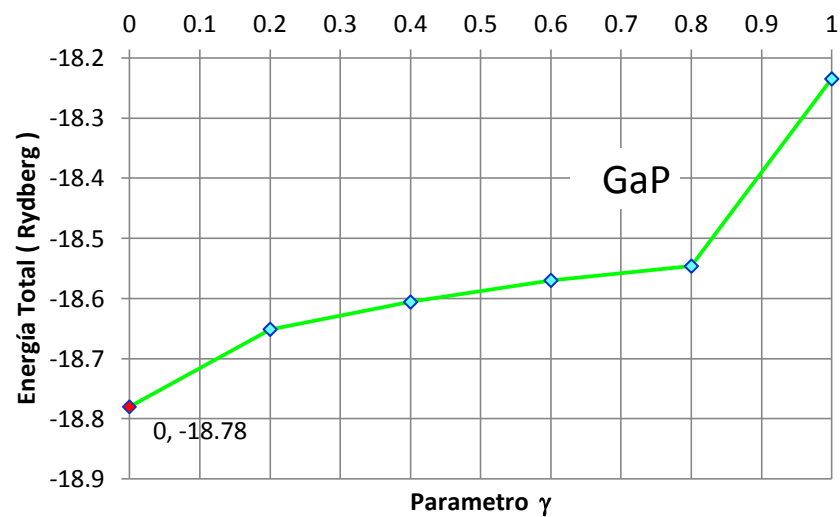
Gráfica N° 6.78: Energía total del Germanio, modelo sólido ideal.

### 6.5.2 Energía Total del Galio-Fósforo (GaP).

Los resultados obtenidos para el cálculo de la energía total del sólido ideal de GaP se muestran en la Tabla N° 6.13. La energía total calculada es mínima para  $\gamma = 0.0$ , esto es para un 100% de la carga electrónica fuera de las esferas atómicas transferida a la red cristalina. La Gráfica N° 6.79 de la energía total del GaP muestra un aumento de energía para una menor transferencia de la carga electrónica a la red cristalina, como se puede ver en la Tabla N° 6.13.

Tabla N° 6.13: Energía Total del sólido ideal de GaP

$\gamma$	$E_T$ (Rydberg)	$E_F$ (Rydberg)
0.00	-18.78	-0.27
0.20	-18.65	-0.21
0.40	-18.60	-0.15
0.60	-18.56	-0.10
0.80	-18.55	0.04
1.00	-18.23	0.05



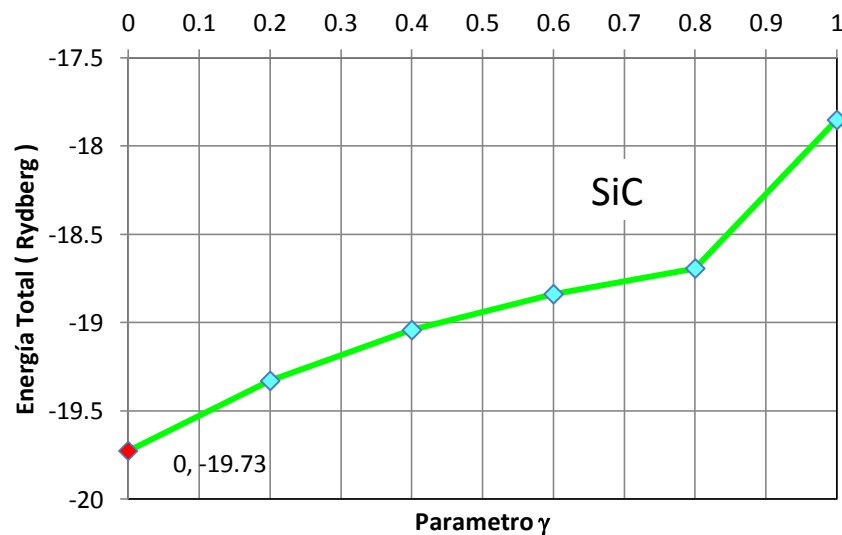
Gráfica N° 6.79: Energía total del Galio-Fósforo, modelo del sólido ideal

### 6.5.3 Energía Total del Sólido de Silicio-Carbón.

La energía total del sólido ideal de SiC se muestra en la Tabla N° 6.14. Los resultados muestran una energía total mínima para  $\gamma = 0.0$ , esto es para un 100% de la carga electrónica fuera de las esferas atómicas transferida a la red cristalina. La Gráfica N° 6.80 de la energía total del SiC muestra un aumento de la energía total para una menor transferencia de la carga electrónica a la red cristalina. Tal como se puede ver en la Tabla N° 6.14.

Tabla N° 6.14: Energía Total del sólido ideal de SiC

$\gamma$	$E_T$ (Rydberg)	$E_F$ (Rydberg)
0.00	-19.73	0.017
0.20	-19.33	0.103
0.40	-19.04	0.157
0.60	-18.84	0.222
0.80	-18.69	0.296
1.00	-17.85	0.473



Gráfica N° 6.80: Energía total del Silicio-Carbón, modelo del sólido ideal

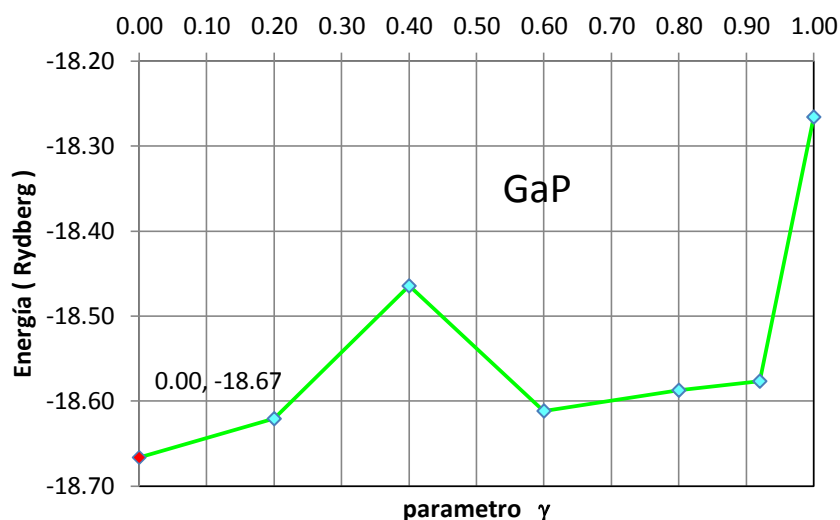


#### 6.5.4 Energía Total del GaP y SiC, Modelo Cristal Binario.

La energía total calculada para el GaP con este modelo, ha presentado excelentes resultados. La energía total de -18.67 Ry calculada con  $\gamma = 0.0$  resulto ser mínima, ocurre cuando 1.4 electrones de valencia de Galio y de Fósforo (el 100% de la carga fuera de las esferas atómicas) son transferidos a las esferas vacías situadas en la diagonal de la red cristalina. Para este valor de  $\gamma$  la estructura de las bandas de energía y el perfil de la DOS del GaP presentaron un gap de energía prohibida de 2.370 eV, que difiere muy poco del valor experimental y del gap reportado por Y. Wang [7]. Aunque la energía total para este material GaP presenta un mínimo relativo para  $\gamma = 0.6$ , que equivale a la transferencia de 0.56 electrones a las esferas vacías, para este  $\gamma$  el valor del gap de energía prohibida es pequeño en las bandas de energía y en el perfil de la DOS, de 0.045 Ry ó 0.612 eV. Como se puede ver en la Gráfica N° 6.81, la energía total calculada para los restantes valores de  $\gamma$ , una menor transferencia de la carga electrónica a las esferas vacías de la red cristalina, han resultado de mayor valor.

Tabla N° 6.15: Resultados de la Energía Total del GaP

$\gamma$	$E_T$ (Rydberg)	$E_F$ (Rydberg)
0.00	-18.67	-0.24
0.20	-18.62	-0.18
0.40	-18.46	-0.12
0.60	-18.61	-0.06
0.80	-18.59	0.01
1.00	-18.27	0.10



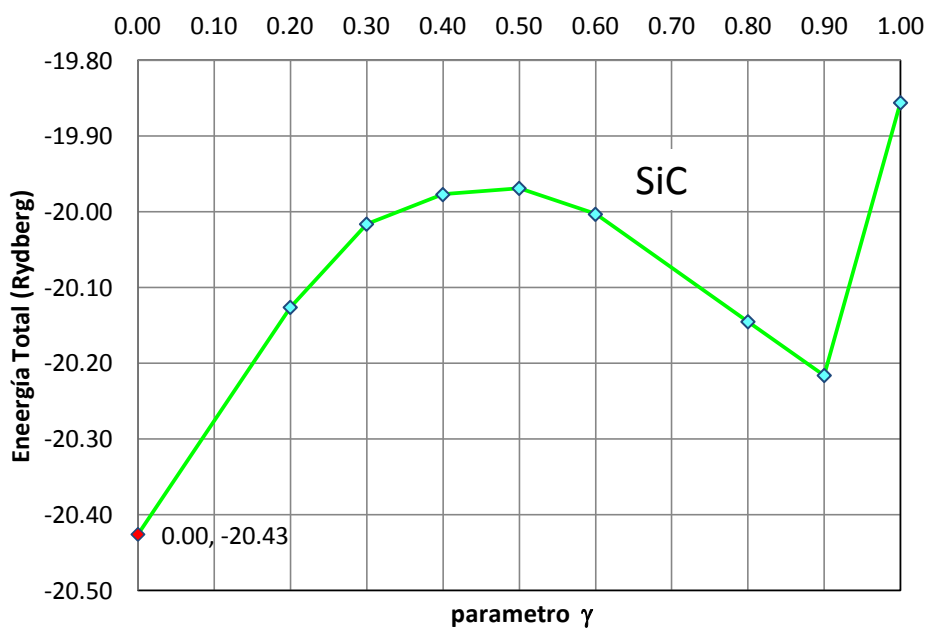
Gráfica N° 6.81: Energía total del GaP, para el modelo del cristal binario

La energía total del SiC calculada para este modelo del cristal binario también ha presentado excelentes resultados. La energía total -20.43 Ry calculada para  $\gamma = 0.0$  es mínima y corresponde a la transferencia de 1.6 electrones de valencia (el 100% de la carga fuera de las esferas atómicas) transferida a las esferas vacías de la red cristalina. Para este valor de energía la correspondiente estructura de las bandas de energía y su densidad de estados asociada presentan la mejor brecha de energía prohibida, de 0.176 Ry ó 2.394 eV que difiere muy poco del *gap* reportado por G. L. Zhao [36]. La gráfica de la energía total vs el parámetro  $\gamma$  calculadas para este material de SiC resultó con un mínimo relativo en  $\gamma = 0.9$ , que equivale a 0.16 electrones de valencia (el 10% de la carga fuera de las esferas atómicas) transferidos a las esferas vacías de la red cristalina, sin embargo para este valor de  $\gamma$  la brecha de energía prohibida es nula en la estructura de las bandas de energía.

Como se aprecia en la Gráfica N° 6.82, la energía total del SiC resulto mayor calculada para  $\gamma = 1.0$ , esto es cuando toda la carga electrónica de valencia reside en su propia esfera atómica, quedando las esferas vacías sin carga.

Tabla N° 6.16: Resultados de la Energía Total de SiC

$\gamma$	$E_T(\text{Rydberg})$	$E_F(\text{Rydberg})$
0.00	-20.43	-0.19
0.20	-20.13	-0.09
0.30	-20.02	-0.04
0.40	-19.98	0.02
0.50	-19.97	0.05
0.60	-20.00	0.08
0.80	-20.15	0.15
0.90	-20.22	0.18
1.00	-19.86	0.25



Gráfica N° 6.82: La energía total del SiC para el modelo del cristal binario.

## CONCLUSIONES

La mejor estructura electrónica calculada para el germanio, fue la que se obtuvo para  $\gamma = 0.47$ , la estructura de las bandas de energía y de la DOS resultaron con un perfil similar a lo obtenido por C. S. Wang [10] con el método de la combinación lineal de orbitales Gaussianos. La Gráfica N° 6.78 energía total vs el parámetro  $\gamma$  para Germanio, tiene un mínimo relativo de -16.77 Ry para  $\gamma = 0.47$  y la estructura de las bandas de energía presenta un gap indirecto cuyo valor es de 0.028 Ry, que equivale a 0.381 eV de energía prohibida en la estructura de bandas de energía, calculada entre el tope de la banda de valencia en el punto  $\Gamma_{15}$  y el fondo de la banda de conducción en el punto  $L_1$ , la densidad de estados DOS calculada para este valor del parámetro  $\gamma$  confirma el ancho en la brecha de energía prohibida obtenida en la estructura de las bandas de energía, valor que difiere del *gap* indirecto de 0.52 eV obtenido por C. S. Wang [10] o del obtenido por D. A. Rasero [38] y del valor experimental de 0.76 eV reportado por W. A. Harrison [39].

La estructura de las bandas de energía y de la densidad de estados ocupados de los compuestos de GaP y de SiC, calculadas con el modelo de una red cristalina llena de esferas atómicas y vacías de igual tamaño, como la que fue usada para el cálculo de la estructura electrónica del Ge, dan resultados una brecha de energía prohibida directa y con un valor que difiere bastante de los reportado en la literatura, lo que nos permite concluir que este primer modelo no es lo suficientemente bueno para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos cristalinos.

Sin embargo la mejor estructura electrónica calculada para el compuesto binario de Galio-Fósforo GaP es la que se obtuvo para el modelo de una red cristalina llena con esferas atómicas y vacías de tamaño diferente pero preservando la simetría de la red (modelo del cristal binario) y calculadas con  $\gamma = 0.0$ , esto ocurre cuando 1.37 electrones de la carga de valencia de cada átomo de Ga y de P, fue transferida a las esferas vacías de la red cristalina. La estructura de las bandas de energía calculada para este valor de  $\gamma$ , presenta un *gap* indirecto con un valor de 0.172 Ry, lo que equivale a 2.34 eV de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, estructura de la densidad de estados de este compuesto de GaP calculada para este valor de  $\gamma = 0.0$  confirma la magnitud de este *gap* obtenida en la estructura de las bandas de energía, la gráfica de la energía total versus el parámetro  $\gamma$ , resulta ser mínima para  $\gamma = 0.0$ , con un valor de  $-18.67$  Ry como se aprecia en la Gráfica N° 6.81.

Para el compuesto binario de SiC la mejor estructura electrónica también se obtiene para el caso de una red cristalina llena de esferas atómicas y vacías de tamaño diferente (modelo del cristal binario) con  $\gamma = 0.0$  y que ocurre cuando 1.6 electrones de valencia (el 100% de la carga fuera de las esferas atómicas) de cada átomo de Si y de C han sido transferidos a las esferas vacías situadas en la diagonal de la red cristalina, lo que confirma el carácter direccional del enlace covalente de este material.

La estructura de las bandas de energía calculada para este valor de  $\gamma$  muestra un *gap* indirecto de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, con un ancho de banda de 0.176 Ry, que equivale a 2.394 eV. La estructura de la densidad de estados calculada para  $\gamma = 0.0$  también confirma el ancho de banda de este *gap* indirecto obtenido en la estructura de las bandas de energía para este sistema cristalino de SiC. Por otro lado la gráfica de la energía total versus el parámetro  $\gamma$ , resultó ser mínima para el caso de  $\gamma = 0.0$ , con un valor de energía de  $-20.43$  Ry como se aprecia en la Gráfica N° 6.82.

## APENDICE: A

### Radio de las esferas atómicas y vacías

La Figura B1 muestra la celda unitaria generada por los tres vectores de base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  de la red cristalina blenda de cinc (zincblende), celda que contiene cuatro átomos de tamaño diferente.

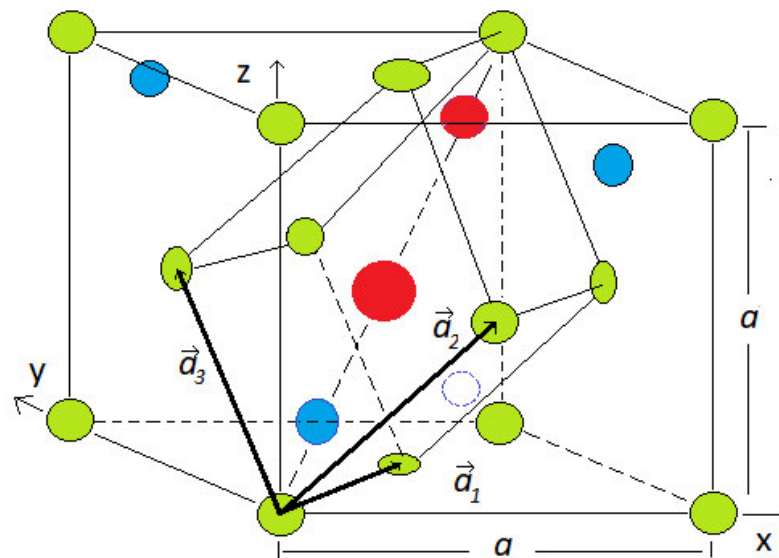


Figura B1: Celda unitaria de la red cristalina zincblende

Los ocho vértices de la celda unitaria contribuyen con una esfera atómica verde de radio  $R_1$ , otra esfera atómica azul de tipo diferente y de radio  $R_2$  situada a un cuarto de la diagonal, una esfera atómica roja y vacía de radio  $R_3$  situada en el centro de la diagonal, otra esfera atómica roja y vacía de radio  $R_4$  situada a tres cuartos de la diagonal.

Para preservar la simetría de la red cristalina la última esfera vacía será de igual tamaño a la segunda esfera atómica, lo que equivale hacer  $R_4 = R_2$ ; la esfera vacía de radio  $R_3$ , situada a mitad de la diagonal será del tamaño necesario para mantener constante la densidad del material, entonces la suma del volumen de las cuatro esferas será igual al volumen de la celda unitaria de la red cristalina de constante de red  $a$ , esto es:

$$\frac{4\pi}{3}(R_1^3 + 2R_2^3 + R_3^3) = \frac{a^3}{4} \quad (\text{B.1})$$

Ecuación que se puede reescribir como:

$$R_1^3 + 2R_2^3 + R_3^3 = \frac{3}{\pi} \frac{a^3}{16} = 4 \left( \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \frac{a}{4} \right)^3 = 4(R_{WS})^3 \quad (\text{B.2})$$

Siendo  $R_{WS}$  el radio de Wigner-Seitz cuando todas las esferas atómicas y vacías de la red cristalina tienen igual tamaño. Despejando  $R_3$  el radio de la esfera vacía situada a la mitad de la diagonal, esto es:

$$R_3 = \sqrt[3]{4R_{WS}^3 - (R_1^3 + 2R_2^3)} \quad (\text{B.3})$$

De esta manera ya es conocido el radio de las esferas atómicas y esferas vacías en la red cristalina blenda de cinc.



## **APENDICE: B**

El cálculo de la estructura electrónica efectuada en la presente investigación se realizó siguiendo el diagrama de flujo que se muestra y tomando en cuenta lo descrito a continuación:

**CARGA:** Archivo de datos, contiene la densidad de carga electrónica total y la densidad de carga de los electrones de valencia para el caso del átomo libre, obtenidas con el programa Atom.For

**INPOT.FOR:** programa en lenguaje fortran que calcula la carga electrónica y el potencial efectivo de las esferas atómicas y vacías de la red cristalina, usa el archivo carga como datos de entrada.

**CARGASC:** Archivo de salida de datos del programa inpot.for, contiene la carga electrónica de los átomos en la red cristalina.

**POTENCIAL:** archivo de datos de salida, creado por el programa inpot.for, contiene el potencial de las esferas atómicas y vacías de la red cristalina.

**POTPAR.FOR:** programa en lenguaje fortran, usa el archivo potencial como datos de entrada y efectúa el cálculo de los parámetros potenciales en forma auto-consistente.

**POTPARLMTO:** archivo de datos de salida de programa potparlmto.for, contiene los parámetros potenciales.

**LMTOBAND.FOR:** Programa en lenguaje fortran, usa el archivo de datos potparlmto y resuelve la ecuación de Schrödinger, efectúa el cálculo de los autovalores de energía en las direcciones de alta simetría de la red cristalina, la estructura de las bandas de energía.

**BANDAS:** Archivo de salida de datos del programa lmtobandas.for, contiene los auto-valores de energía para las bandas de energía para ser graficadas.

**LMTODOS.FOR:** programa en lenguaje fortran, usa el archivo potparlmt0 como datos de entrada, resuelve la ecuación de Schrödinger y calcula los auto-valores de energía.

**EIGENX.FOR:** programa en lenguaje fortran, reordena los auto-valores de energía calculados por el programa lmtodos.for.

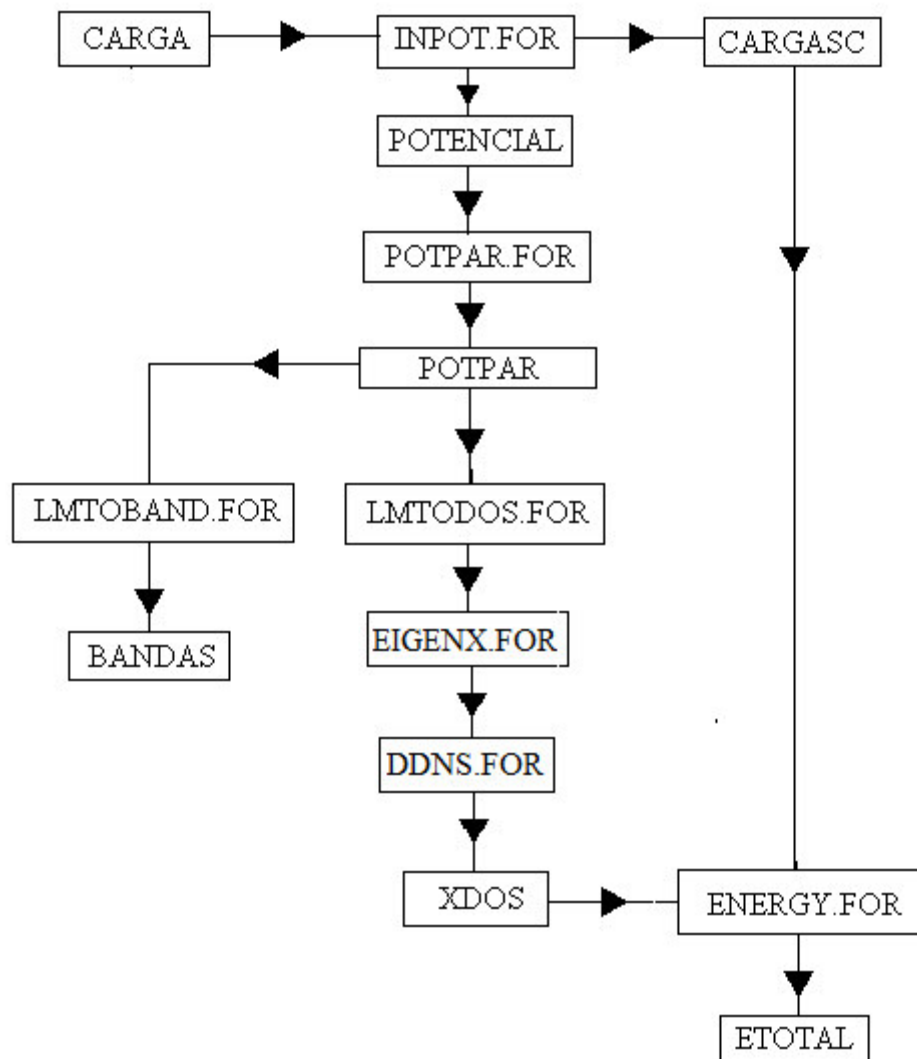
**DDNS.FOR:** programa en lenguaje fortran, usa los auto-valores de energía ordenados y calcula la densidad de estados parcial y total.

**XDOS:** archivo de datos creado por ddns.for, contiene los valores de la densidad de estados del sistema.

**ENERGY.FOR:** programa en lenguaje fortran, usa los datos de los archivos xdos y cargasc como datos de entrada, calcula la energía total y la energía de Fermi del sistema.

**ETOTAL:** archivo de datos de salida del programa energy.for, contiene el valor de la energía total y de la energía de Fermi.

### Diagrama de flujo del cálculo



## ÍNDICE DE GRÁFICAS

	Página
Gráfica N° 3.1: Carga electrónica de valencia, átomo libre de Germanio	22
Gráfica N° 3.2: Carga electrónica de valencia, átomo libre de Galio	23
Gráfica N° 3.3: Carga electrónica de valencia, átomo libre de Fosforo	23
Gráfica N° 3.4: Carga electrónica de valencia, átomo libre de Silicio	24
Gráfica N° 3.5: Carga electrónica de valencia, átomo libre de carbón	24
Gráfica N° 3.6: Carga electrónica de coraza, átomo libre de Germanio	25
Gráfica N° 3.7: Carga electrónica fuera de las esferas atómicas	30
Gráfica N° 6.1 Potencial de átomos en la red cristalina del Ge	62
Gráfica N° 6.2 Potencial de esferas vacías en la red cristalina del Ge	62
Gráfica N° 6.3 Potencial del Fosforo en la red cristalina del GaP	63
Gráfica N° 6.4 Potencial del Galio en la red cristalina del GaP	64
Gráfica N° 6.5 Potencial de esferas vacías en la red cristalina de GaP	64
Gráfica N° 6.6. Potencial del silicio en la red cristalina de SiC	65
Gráfica N° 6.7 Potencial del carbón en la red cristalina de SiC	66
Gráfica N° 6.8 Potencial de esferas vacías en la red cristalina de SiC	66
Gráfica N° 6.9 Potencial del Fosforo en crista binario del GaP	68
Gráfica N° 6.10 Potencial del Galio en cristal binario del GaP	68
Gráfica N° 6.11 Potencial de esferas vacías en cristal binario de GaP	69
Gráfica N° 6.12 Potencial del silicio en cristal binario de SiC	70
Gráfica N° 6.13 Potencial del carbón en cristal binario de SiC	71
Gráfica N° 6.14 Potencial de esferas vacías en cristal binario del SiC	71

<b>Bandas de Energía para el Solido Ideal</b>	<b>Página</b>
Gráfica N° 6.15: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.0$	83
Gráfica N° 6.16: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.2$	83
Gráfica N° 6.17: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.4$	83
Gráfica N° 6.18: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.47$	83
Gráfica N° 6.19: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.5$	84
Gráfica N° 6.20: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.6$	84
Gráfica N° 6.21: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 0.8$	84
Gráfica N° 6.22: Bandas de energía de Ge para $\gamma = 1.0$	84
Gráfica N° 6.23: Bandas de energía de GaP, para $\gamma = 0.0$	86
Gráfica N° 6.24: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.2$	86
Gráfica N° 6.25: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.4$	86
Gráfica N° 6.26: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.6$	86
Gráfica N° 6.27: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.8$	87
Gráfica N° 6.28: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 1.0$	87
Gráfica N° 6.29: Bandas de energía de SiC, para $\gamma = 0.0$	88
Gráfica N° 6.30: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.2$	88
Gráfica N° 6.31: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.4$	88
Gráfica N° 6.32: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.6$	88
Gráfica N° 6.33: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.8$	89
Gráfica N° 6.34: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 1.0$	89

<b>Bandas de Energía para el Sólido Binario</b>	<b>Página</b>
---	---------------

Gráfica N° 6.35: Bandas de energía de GaP, para $\gamma = 0.0$	90
Gráfica N° 6.36: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.2$	90
Gráfica N° 6.37: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.4$	90
Gráfica N° 6.38: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.6$	90
Gráfica N° 6.39: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 0.8$	91
Gráfica N° 6.40: Bandas de energía de GaP para $\gamma = 1.0$	91
Gráfica N° 6.41: Bandas de energía de SiC, para $\gamma = 0.0$	92
Gráfica N° 6.42: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.2$	92
Gráfica N° 6.43: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.4$	92
Gráfica N° 6.44: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.6$	92
Gráfica N° 6.45: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 0.8$	93
Gráfica N° 6.46: Bandas de energía de SiC para $\gamma = 1.0$	93

**Densidad de Estados para el Sólido Ideal.**

Gráfica N° 6.47: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.0$	96
Gráfica N° 6.48: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.2$	97
Gráfica N° 6.49: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.4$	97
Gráfica N° 6.50: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.47$	97
Gráfica N° 6.51: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.6$	98
Gráfica N° 6.52: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 0.8$	98
Gráfica N° 6.53: Densidad de Estados del Ge, calculada para $\gamma = 1.0$	98

	Página
Gráfica N° 6.54: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.0$	100
Gráfica N° 6.55: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.2$	100
Gráfica N° 6.56: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.4$	100
Gráfica N° 6.57: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.6$	101
Gráfica N° 6.58: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.8$	101
Gráfica N° 6.59: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 1.0$	101
Gráfica N° 6.60: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.0$	103
Gráfica N° 6.61: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.2$	103
Gráfica N° 6.62: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.4$	103
Gráfica N° 6.63: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.6$	104
Gráfica N° 6.64: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.8$	104
Gráfica N° 6.65: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 1.0$	104

### **Densidad de Estados para el Cristal Binario.**

Gráfica N° 6.66: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.0$	106
Gráfica N° 6.67: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.2$	106
Gráfica N° 6.68: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.4$	107
Gráfica N° 6.69: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.6$	107
Gráfica N° 6.70: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 0.8$	107
Gráfica N° 6.71: Densidad de Estados del GaP, calculada para $\gamma = 1.0$	108
Gráfica N° 6.72: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.0$	109

	Página
Gráfica N° 6.73: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.2$	110
Gráfica N° 6.74: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.4$	110
Gráfica N° 6.75: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.6$	110
Gráfica N° 6.76: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 0.8$	111
Gráfica N° 6.77: Densidad de Estados del SiC, calculada para $\gamma = 1.0$	111
Gráfica N° 6.78: Energía total del Ge calculadas para el sólido ideal	112
Gráfica N° 6.79: Energía total del GaP calculadas para el sólido ideal	113
Gráfica N° 6.80: Energía total del SiC calculadas para el sólido ideal	114
Gráfica N° 6.81: Energía total del GaP, calculadas para el cristal binario	116
Gráfica N° 6.82: Energía total del SiC, calculadas para el cristal binario	117



## ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura N° 5.1: Estructura cristalina tipo diamante del Ge.	52
Figura N° 5.2: La primera zona de Brillouin de la red FCC	54
Figura N° 5.3: Estructura cristalina blenda de Cinc del GaP	54
Figura N° 5.4: Estructura cristalina blenda de Cinc del SiC	55
Figura B1: Celda unitaria de red cristalina zincblende	121

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>Página</b>
TABLA N° 5.1: Datos cristalográficos para los sistemas cristalinos	56
TABLA N° 5.2: Radios de Wigner-Seitz para C, Si y Ge	58
TABLA N° 5.3: Parámetros de red ortorrómbica de P y Ga	60
TABLA N° 5.4: Radio de las esferas atómicas para la red zincblende	60
<b>Modelo Clásico:</b> Esferas de igual tamaño:	
TABLA N° 6.1: Parámetros Potenciales LMTO del Ge	73
TABLA N° 6.2: Parámetros Potenciales LMTO del GaP	74
TABLA N° 6.3: Parámetros Potenciales LMTO de esferas vacías, GaP	75
TABLA N° 6.4: Parámetros Potenciales LMTO del SiC	76
TABLA N° 6.5: Parámetros Potenciales LMTO de esferas vacías, SiC	77
<b>Modelo Cristal binario:</b> Esferas de tamaño diferente:	
TABLA N° 6.6: Parámetros Potenciales LMTO del GaP	78
TABLA N° 6.7: Parámetros Potenciales LMTO de esferas vacías, GaP	79
TABLA N° 6.8: Parámetros Potenciales LMTO del SiC	80
TABLA N° 6.9: Parámetros Potenciales LMTO de esferas vacías, SiC	81
TABLA N° 6.10: Auto-valores de energía de estructura de bandas	93
TABLA N° 6.11. Energía prohibida, <i>gap</i> , directa e indirecta	94
TABLA N° 6.12. Energía Total de Ge sólido ideal	112
TABLA N° 6.13. Energía Total de GAP sólido ideal	113
TABLA N° 6.14. Energía Total de SiC sólido ideal	114
TABLA N° 6.15. Energía Total de GaP cristal binario	116
TABLA N° 6.15. Energía Total de SiC cristal binario	117

## **ÍNDICE DE NOTACIÓN**

GaP = Galio-Fósforo

SiC = Silicio-Carbón

LCD = liquid C Display

EBS = Energy Band Structure

DOS = Density Occupied State

LCGO = Linear Combination Gaussian Orbitals

LMTO = Linear Muffin Tin Orbitals

Zincblende = estructura cristalina tipo blenda de cinc

DFT = Density Functional Theory

K-S = Kohn-Sham

ASA = Atomic Sphere Approximation

WS = Wigner-Seitz

FCC = Face Center Cubic

APW = Augmented Plane Wave

FBZ = First Brillouin Zone

## REFERENCIAS

- [1] W. M. Klahold, "High resolution optical spectroscopy of free exciton and electronic band structure near the fundamental gap in 4H-SiC", Material Science Forum, Vol. 924, pp 239-244, 2018.
- [2] Y. M. Basalaeu, "Electronic structure of single-layer superlattices  $(\text{GeC})_1(\text{SiC})_1$ ,  $(\text{SnC})_1(\text{SiC})_1$ , and  $(\text{SnC})_1(\text{GeC})_1$ ", Fizika I Teknika Poluprovodnikov, Vol. 51, N° 5, pp 647-650, 2017.
- [3] M. Luo. "Magnetic properties in nonmagnetic metal atom adsorption on SiC monolayer: first principles study", Journal Supercond. Nov. Magn. Vol. N° 31, 1235 – 1240, 2018.
- [4] S. Assali, I. Zardo, "Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires", Nano Letter, Vol. 13, pp 1559-1563, 2013.
- [5] S. Singh; P. Srivastava, "Optical properties of gallium phosphide (GaP) nanowires", Applied Nanoscience, Vol. 3, pp 89-94, 2013.
- [6] M. A. Abdulsattar, M. T. Hussein, "Electronic structure of Gallium Phosphide nanocrystals core and (001)-(1x1) Oxidized surface", Advances in materials physics and chemistry, Vol. 2, pp 267-274, 2012.
- [7] Y. Wang, H. Yin, "Electronic Structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles". Physical Review B, Vol. 87, N° 23, 1-5, 2013.
- [8] L. B. Drissi, "stability, magnetic and electronic properties of SiC sheet doped

with B, N, Al and P”, Bull. Mater. Sci., Vol. 40, N° 6, pp 1081-1086, 2013.

- [9] P. Cappellaro, “Polarizing nuclear spin in silicon carbide”, Physics Vol. 8, N° 56, 2015.
- [10] C. S. Wang. First Principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe Physical Review B, Vol. 24, N° 6, 3393-3416, 1981.
- [11] M. Silver. Thesis Doctoral: Application of the Pseudo-potential Method to the Theory of Semiconductors. Department Physics, University of Surrey, 1991
- [12] O. K. Andersen, “Developing the MTO method”, Hugess Dreysse Ed., Lectures notes in physics, Vol. 535, 1998.
- [13] H. J. Nowak, O. K. Andersen. Physical Review B, N° 44, 3577, 1991.
- [14] J. Perdew. “Density Functional for Non-Relativistic Coulomb Systems in the New Century”, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.): LNP 620, pp 1-55, 2003. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
- [15] W. Kohn, Electronic Structure of matter-wave functions and Density functional, Review Modern Physics, N° 5, vol. 71, October 1999.
- [16] I. N. Levine. Química Cuántica, 5<sup>ta</sup> Ed. Pg. 554, Pearson Educación S.A. Madrid, España 2001.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. N° 136, B864 (1964).
- [18] M. Levy. Proc. Natl. Acad. Sci. N° 76 USA, 6062 (1979).
- [19] R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules, Oxford Sci. Pub. Oxford University Press Inc. New York USA 1989

- [20] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140.A1133 (1965).
- [21] J. F. Janak, Phys. Rev. B, vol. 18, 7565, 1978.
- [22] J. M. MacLaren, Computer Physics Communications, N° 66, pp 383-391, 1991, North-Holland.
- [23] H. L. Skriver, the LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [24] U. Von-Barth and L. Hedin. Journal Physics C, Vol. 4, pg. 1629, 1972
- [25] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. N° 45, 566, 1980.
- [26] C. Cabrera A. Tesis: Uso de la corrección de auto energía en el cálculo de propiedades electrónicas de sólidos cristalinos. Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, 1996.
- [27] J. P. Dexclaus, Atom.For, CEA Paris 1969, <https://flight-manual.atom.io/getting-started/sections/installing-atom/>
- [28] J. D. Jackson. Electrodinámica clásica, Edit. ALHABRA S.A., 2<sup>da</sup> Edición, Madrid, España 1980.
- [29] Z. Wang, First principles electronic structure theory, Graphene calculations. Instituut voor Theoretische Fysica, Universiteit van Amsterdam, 2009.
- [30] J. J. Meléndez M. Física del Estado Sólido, Manuales UEX, ISSN 1135-870-X; 74. Universidad de Extremadura, Serv. De Publicaciones, España 2012.
- [31] Ch. Kittel. Introducción a la Física del Estado Sólido, 3<sup>ra</sup> Edición, Editorial Reverté S. A. Barcelona, España 2003.

- [32] M. Bass. “Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics”, 3<sup>rd</sup> Ed. Handbook of Optics, Mc Graw Hill, Vol. IV, USA, 2010.
- [33] J. Singh. “Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductors Structures”, Cambridge University Press, 18, UK 2003.
- [34] N. W. Ashcroft. “Solid State Physics”, Holt Rinehart and Winston, USA 1976
- [35] E. N. Economou, “The physics of solids”, Graduate text in physics, cap. V, Springer-Verlag 2010.
- [36] G. L. Zhao. “Electronic structure and charge transfer in 3C and 4H-SiC”, New Journal of Physics, N° 2, 16.1-16.12, (2000).
- [37] Ch. Andrew, Thesis PhD. “First principles studies of SiC alloys”, Department of physics, Faculty of natural and agricultural sciences, University of Pretoria, Pretoria 2013.
- [38] D. A. Rasero. Estudio mediante *tight-binding* y método de Monte Carlo de las propiedades electrónicas de Si y Ge. Rev. Col. De Física, Vol. 41, N° 3, 2009.
- [39] W. A. Harrison, “Electronic structure and the properties of solids”, Freeman San Francisco, 1980
- [40] L. Landt. “Thesis Doctoral: Electronic Structure and Optical Properties of Pristine and Modified Diamondoids”, Fakultät II Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, Germany, 2010
- [41] A. N. Andriotis. “Electronic Structure, Optical Properties and Electronic Conductivity of Silicon Carbide Nanowires”, Journal Comput. Theor. Nanosci. Vol. 9, N° 11, 1 – 5, 2012

- [42] D. Bagayoko, G. L. Zhao, Bull. Am. Phys. Soc., **43**, 846, 1998.
- [43] D. Bagayoko, Journal Physics: Condens. Matter, **10**, 5645, 1998.
- [44] C. Persson, and U. Lindefelt, Journal Application Physics. N° **82**, 5496 1997
- [45] M. Zwierzycki and O. K. Andersen, Acta Physica Polonica, Vol. 115, N° **1**, pp. 64-68, 2009
- [46] J. Maassen and M. Harb, Proc. IEEE N° **101**, pp 518, 2013
- [47] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, Jour. Appl. Phys. N° **94**, pp 3675, 2003
- [48] Y. Wang, F. Zahid, Applicate Physics letter, N° 102, pp 132109, 2013
- [49] T. W. Hollins and S. J. Clark, Condensed Materials mrtl-sci., arXiv:1205.2477v1, 2011
- [50] H. Arabshahi, M. Rezaee Rokn Abadi and E. Ghorbani, Inter. Journal of the Physical Scencies, vol. 6, pp 897 – 900, 2011
- [51] Amrit De and Craig E. Pryor, Condensed Materials mrtl-sci., arXiv:1210.7273v1, 2012